



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**  
**PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**JÔSE RAYMARA ALVES LIMA**

**REMOÇÃO DE METAIS EM ÁGUA UTILIZANDO *EICHHORNIA CRASSIPES*  
NA FORMA *IN NATURA*, BIOCARVÃO E HÍBRIDO MAGNÉTICO**

***REMOVAL OF THE METALS FROM WATER USING IN NATURA, BIOCHAR,  
MAGNETIC HYBRID COMPOSITE FROM EICHHORNIA CRASSIPES***



**JÔSE RAYMARA ALVES LIMA**

**REMOÇÃO DE METAIS EM ÁGUA UTILIZANDO *EICHHORNIA CRASSIPES*  
NA FORMA *IN NATURA*, BIOCARVÃO E HÍBRIDO MAGNÉTICO**

Dissertação de Mestrado apresentado  
ao Programa de Pós-Graduação em  
Química, da Universidade Federal de  
Sergipe, como requisito para a  
obtenção do título de Mestre em  
Química.

**Orientador: Profa. Dra. Luciane Pimenta Cruz Romão**

**Coorientador: Dra. Graziele da Costa Cunha**

***REMOVAL OF THE METALS FROM WATER USING IN NATURA, BIOCHAR,  
MAGNETIC HYBRID COMPOSITE FROM EICHHORNIA CRASSIPES***

*Master dissertation present to the  
Graduate Programm in Chemistry of the  
Federal University of Sergipe to obtain  
MSc. in Chemistry.*

**SÃO CRISTÓVÃO - SE  
Fevereiro, 2018**

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL  
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**

L732r      Lima, Jôse Raymara Alves  
Remoção de metais em água utilizando *Eichhornia crassipes* na  
forma *in natura*, biocarvão e híbrido magnético ; orientador Luciane  
Pimenta Cruz Romão. - São Cristóvão, 2018.  
101 f.; il.

Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de  
Sergipe, 2018.

1. Biorremediação. 2. Adsorção. 3. Aguapé. 4. Metais.  
Romão, Luciane Pimenta Cruz. II. Título.

CDU 54



## FOLHA DE APROVAÇÃO

Membros da Comissão Julgadora da Dissertação de Mestrado de Jôse Raymara Alves Lima apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Sergipe em 26/02/2018.

Prof.ª Dr.ª Luciane Pimenta Cruz Romão  
Departamento de Química - UFS

Prof. Dr. Victor Hugo Vitorino Sarmiento  
Departamento de Química do Campus de Itabaiana - UFS

Prof.ª Dr.ª Eliane Bezerra Cavalcanti  
Universidade Tiradentes– (UNIT)

## RESUMO

Aguapé (*Eichhornia crassipes*) é uma planta daninha aquática invasora cuja principal característica é sua alta taxa de crescimento. Os métodos aplicados para o controle dessas plantas possuem alto custo e geração de resíduos. Uma aplicação viável e eco-amigável é utilizá-la como adsorvente para a remediação de metais. Neste trabalho foi efetuada a síntese de uma matriz adsorvente híbrida magnética (AGMG) utilizando a biomassa aguapé (*Eichhornia crassipes*), para compor a fase orgânica, e comparou sua eficiência adsorptiva com a aguapé *in natura* (AGIN) e seu biocarvão (BIO), na remediação de metais em água. Os adsorventes foram caracterizados por espectroscopia de infravermelho, que confirmou a presença de grupos hidroxilas e carboxilatos, com bandas típicas da celulose, hemicelulose e lignina, estruturas essas encontradas no AGIN e BIO. O espectro do AGMG apresentou as bandas descritas anteriormente e novas bandas na região de  $513\text{ cm}^{-1}$ , característica da ligação Fe-O da  $\text{CoFeO}_4$ , confirmando a formação do híbrido magnético. Os ensaios da influência do pH na remediação do cobre, zinco, níquel e cobalto mostraram maiores porcentagens de remoção na faixa de pH 4-5, para todos os adsorventes, podendo estabelecer a seguinte ordem crescente de eficiência de remoção  $\text{AGIN} < \text{AGMG} < \text{BIO}$  para todos os metais. O estudo cinético evidenciou uma cinética rápida para os três adsorventes e os metais em estudo com uma taxa de remoção superior a 50% nos primeiros 5 minutos. Os dados cinéticos ajustaram-se ao modelo de pseudo-segunda ordem, com coeficientes de correlação superiores a 0,99 para os três materiais. O AGMG destacou-se entre os demais adsorventes devido sua alta capacidade de adsorção e de ser mais viável sua separação do meio aquoso. Os dados das isotermas para o AGMG ajustaram-se ao modelo de Langmuir, apresentando boa correlação linear na faixa de concentração estudada ( $5\text{-}250\text{ mg g}^{-1}$ ), com coeficiente de correlação  $r^2$  entre 0,9973-0,9999. Os valores de capacidade máxima do AGMG calculada ( $q_{\text{max}}$ ) foram de  $18,3\text{ mg g}^{-1}\text{ Cu(II)}$ ,  $10,1\text{ mg g}^{-1}\text{ Zn(II)}$  e  $7,33\text{ mg g}^{-1}\text{ Ni(II)}$ . A porcentagem de remoção nas diferentes soluções mistas pelo adsorvente AGMG seguiu a ordem de seletividade,

Cu>Zn>Ni, com destaque para o cobre >84% de remoção em todas as soluções mistas avaliadas. O AGMG foi reutilizado em quatro ciclos de adsorção em solução mista, sem utilização de processo de dessorção, e a eficiência variou de acordo com o metal. A adsorção para o cobre permaneceu elevada em todos os ciclos, com 77% de remoção no primeiro ciclo e 72% no quarto ciclo. Para o zinco e níquel, a remoção diminuiu a cada ciclo, sendo que no terceiro ciclo não houve mais remoção de níquel. Os resíduos do AGMG saturados com metais (AGMG-sat) apresentaram altas atividades catalíticas na redução do 4-nitrofenol a 4-aminofenol. Os resíduos foram reutilizados em dez ciclos de redução e a taxa de conversão nos ciclos variou de 88,9-100%, com curtos tempos (21-26 s).

**Palavras-chave:** Aguapé (*Eichhornia crassipes*). Híbrido magnético. Adsorção. Metais. Remediação ambiental

## **ABSTRACT**

Water hyacinth (*Eichhornia crassipes*) is an invasive aquatic weed whose main characteristic is its high growth rate. The methods applied to control this plant have high cost and waste generation. Using the water hyacinth as an adsorbent for remediation of metals is a viable and eco-friendly application. In this work, a magnetic hybrid adsorbent matrix (AGMG) was synthesized utilizing water hyacinth (*Eichhornia crassipes*) biomass to compose an organic phase, and its adsorption efficiency was compared to the adsorption efficiency of *in natura* (AGIN) water hyacinth and its biochar (BIO) in the remediation of metals in water. The adsorbents were characterized by infrared spectroscopy, confirming the presence of hydroxyl groups and carboxylates, with bands that are typical of cellulose, hemicellulose and lignin, structures found in AGIN and BIO. The AGMG spectrum presented the bands previously described and new bands in the region of  $513\text{ cm}^{-1}$ , characteristic of the Fe-O bond of  $\text{CoFeO}_4$ , confirming the formation of a magnetic hybrid. The essays on the influence of pH on the remediation of copper, zinc, nickel and cobalt presented higher percentages of removal in the range of pH 4-5 for all adsorbents, and the following crescent order of removal efficiency  $\text{AGIN} < \text{AGMG} < \text{BIO}$  for all metals. The kinetic studies showed fast kinetics for the three adsorbents and the metals under study with a removal rate of more than 50% in the first 5 minutes. The kinetic data were adjusted to the pseudo-second order model, with correlation coefficients higher than 0,99 for the three materials. The AGMG was prominent among the other adsorbents because its adsorption capacity is high and its separation from the aqueous medium is more feasible. The isotherm data for the AGMG were adjusted to the Langmuir model, showing a good linear correlation in the concentration range studied ( $5\text{-}250\text{ mg g}^{-1}$ ), with correlation coefficient  $r^2$  between 0,9973-0,9999. The values of the calculated maximum capacity of AGMG ( $q_{\text{max}}$ ) were  $18,3\text{ mg g}^{-1}\text{ Cu (II)}$ ,  $10,1\text{ mg g}^{-1}\text{ Zn (II)}$  and  $7,33\text{ mg g}^{-1}\text{ Ni (II)}$ . The percentage of removal in the different mixed solutions by the adsorbent AGMG followed this order of selectivity,  $\text{Cu} > \text{Zn} > \text{Ni}$ , copper as a highlight, >

84% removal in all evaluated mixed solutions. The AGMG was reused in four cycles of adsorption in mixed solution, without using a desorption process, and the efficiency varied according to the metal. The adsorption of copper remained high in all cycles, with 77% removal in the first cycle and 72% in the fourth cycle. For zinc and nickel, the removal decreased with each cycle, and in the third cycle there was no more nickel removal. The saturated with metals AGMG residues (AGMG-sat) showed high catalytic activities in the reduction of 4-nitrophenol to 4-aminophenol. The residues were reused in ten reduction cycles and the conversion rate in the cycles ranged from 88,9 to 100%, with short periods of time (21-26 s).

**Keywords:** Water hyacinth (*Eichhornia crassipes*). Magnetic hybrid. Adsorption. Metals. Environmental remediation.



## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>14</b>
<b>1.1 METAIS.....</b>	<b>17</b>
<b>1.1.1. Cobre.....</b>	<b>18</b>
<b>1.1.2 Zinco.....</b>	<b>19</b>
<b>1.1.3 Níquel .....</b>	<b>21</b>
<b>1.1.4 Cobalto.....</b>	<b>22</b>
<b>1.2 ADSORÇÃO .....</b>	<b>23</b>
<b>1.3 BIODSORVENTES .....</b>	<b>25</b>
<b>1.4 AGUAPÉ (<i>Echhornia crassipes</i>).....</b>	<b>28</b>
<b>1.5 HÍBRIDOS MAGNÉTICOS.....</b>	<b>31</b>
<b>1.6 4-NITROFENOL.....</b>	<b>33</b>
<b>2. OBJETIVOS.....</b>	<b>35</b>
<b>2.1 OBJETIVO GERAL.....</b>	<b>35</b>
<b>2.2.OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....</b>	<b>35</b>
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>36</b>
<b>3.1 COLETA E PRÉ-TRATAMENTO DA BIOMASSA .....</b>	<b>36</b>
<b>3.2 PREPARAÇÃO DO BIOCARVÃO.....</b>	<b>36</b>
<b>3.3 SÍNTESE DO MATERIAL HÍBRIDO MAGNÉTICO .....</b>	<b>36</b>
<b>3.4 CARACTERIZAÇÕES DOS MATERIAIS ADSORVENTES.....</b>	<b>37</b>
<b>3.4.1 Espectroscopia da absorção na região do infravermelho (FTIR).....</b>	<b>37</b>
<b>3.4.2 Adsorção de Nitrogênio.....</b>	<b>37</b>
<b>3.5 AVALIAÇÕES DA EFICIÊNCIA DOS MATERIAIS HÍBRIDOS NA REMOÇÃO DE METAIS.....</b>	<b>37</b>
<b>3.5.1 Ensaios da influência do pH.....</b>	<b>37</b>
<b>3.5.2 Ensaios cinéticos .....</b>	<b>38</b>
<b>3.5.3 Isotermas de adsorção .....</b>	<b>39</b>
<b>3.5.4 Soluções mistas .....</b>	<b>39</b>
<b>3.5.5 Ciclos de adsorção.....</b>	<b>40</b>
<b>3.5.6 Aplicação catalítica .....</b>	<b>40</b>
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>41</b>

<b>4.1. CARACTERIZAÇÕES DAS AMOSTRAS .....</b>	<b>41</b>
<b>4.1.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho.....</b>	<b>41</b>
<b>4.2.1 Adsorção de Nitrogênio .....</b>	<b>43</b>
<b>4.2 ENSAIOS DE REMOÇÃO.....</b>	<b>45</b>
<b>4.2.1 Ensaios da influência do pH.....</b>	<b>45</b>
<b>4.2.2 Ensaios cinéticos.....</b>	<b>54</b>
<b>4.2.3 Isoterma de adsorção.....</b>	<b>65</b>
<b>4.2.4 Solução Mista .....</b>	<b>69</b>
<b>4.2.5 Ciclos de adsorção.....</b>	<b>73</b>
<b>4.2.6 Aplicação Catalítica.....</b>	<b>77</b>
<b>5. CONCLUSÃO .....</b>	<b>81</b>
<b>6. REFERÊNCIAS.....</b>	<b>83</b>

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> - Esquema da adsorção de metais em água usando biossorventes..	27
<b>Figura 2</b> - Imagem da Aguapé ( <i>Eichhornia crassipes</i> ).....	29
<b>Figura 3</b> - Espectro de infravermelho dos adsorventes: AGIN, AGMG e BIO.	43
<b>Figura 4</b> - a) Porcentagem de remoção e concentração inicial de cobre em função do pH para os três adsorventes; b) Diagrama do potencial de redução do cobre. ....	48
<b>Figura 5</b> - a) Porcentagem de remoção e concentração inicial de zinco em função do pH para os três adsorventes. b) Diagrama de especiação do zinco em função do pH.....	50
<b>Figura 6</b> - a) Porcentagem de remoção e concentração inicial de níquel em função do pH para os três adsorventes. b) Diagrama de especiação do níquel em função do pH em solução aquosa.. ....	52
<b>Figura 7</b> - a) Porcentagem de remoção e concentração inicial de cobalto em função do pH para os três adsorventes; b) Diagrama de potencial de redução do cobalto em função do pH.....	53
<b>Figura 8</b> - Eficiência da adsorção de cobre, níquel, zinco e cobalto, em relação ao tempo pelo adsorvente AGIN, expressa pela capacidade de adsorção ( $q_{ads}$ )..	57
<b>Figura 9</b> - Eficiência da adsorção de cobre, níquel, zinco e cobalto, em relação ao tempo pelo adsorvente BIO, expressa pela capacidade de adsorção ( $q_{ads}$ )..	58
<b>Figura 10</b> - Eficiência da adsorção de cobre, níquel, zinco e cobalto, em relação ao tempo pelo adsorvente AGMG expressa pela capacidade de adsorção ( $q_{ads}$ ).. ....	59
<b>Figura 11</b> - a) Gráfico da capacidade adsorptiva do AGMG, em função da concentração inicial dos metais; b) Gráfico da taxa de remoção do AGMG em função da concentração inicial dos metais. ....	66
<b>Figura 12</b> - Porcentagem de remoção de cobre, níquel e zinco em soluções mistas pelo adsorvente AGMG.....	71

<b>Figura 13</b> - Comparação na remoção de cobre, níquel e zinco em soluções mistas e individuais pelo adsorvente AGMG.....	72
<b>Figura 14</b> - Ciclos de reutilização do AGMG em solução mista.....	75
<b>Figura 15</b> - Espectro UV-vísivel da redução catalítica do 4-nitrofenol com NaBH <sub>4</sub> catalisada com AGMG-sat.....	78

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> – Concentrações de zinco, frequentemente encontradas em água residuárias provenientes de processos industriais.....	20
<b>Tabela 2</b> – Área superficial dos adsorventes AGIN, BIO e AGMG. ....	45
<b>Tabela 3</b> – Valores do tempo de equilíbrio ( $t_{eq}$ ), capacidade de adsorção ( $q_{ads}$ ) e remoção (%) dos metais pelos adsorventes AGMG, BIO e AGIN.....	60
<b>Tabela 4</b> – Comparação das condições empregadas e resultados alcançados por diversos adsorventes na remoção de metais. ....	61
<b>Tabela 5</b> – Parâmetros cinéticos de adsorção de cobre, níquel, zinco e cobalto pelos materiais adsorventes.....	64
<b>Tabela 6</b> – Dados de adsorção dos modelos de Langmuir e Freundlich para o AGMG. ....	69
<b>Tabela 7</b> – Comparação da capacidade de reutilização diversos adsorventes na remoção de metais em água. ....	76
<b>Tabela 8</b> – Tempo e taxa de conversão para a redução do 4-NF utilizando AGMG-sat. ....	79
<b>Tabela 9</b> – Comparação de diferentes catalisadores aplicados para redução do 4-nitrofenol com $NaBH_4$ .....	80

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço ao meu Deus amado, pelo dom da vida, pela oportunidade de desenvolver sabedoria e por me ensinar a carregar a minha cruz com confiança e amor. A intercessão poderosa da Virgem Maria, por ouvi meus clamores.

Aos meus pais, que me criou sobre o manto da honestidade, me ensinando a buscar meus sonhos e por nunca desistirem de mim. Amo imensamente vocês. A Rísia e Rayane, que estão comigo nos meus piores e melhores dias, me amando e compreendendo. Sem vocês não há sonhos.

A minha família por toda motivação, conselhos e companhia dos finais de semana. Vocês são fontes de inspiração.

A minha orientadora Luciane, pela confiança, disponibilidade e orientação para o desenvolvimento do trabalho.

A minha co-orientadora Grazielle, pela paciência, incentivo, ensinamentos e companheirismo na rotina do laboratório.

Aos meus amigos da graduação André, Yane, Mateus, Genisson, Jéssica e Rhaysa, por todo carinho, incentivo e horas de estudos juntos.

A minha Equipe LEMON, Vinicius, Daiane, Luana, Nalbert, Íris, Thalles e Rayza por todas as conversas, dicas e sorrisos. Vocês são especiais.

Aos meus amigos do mestrado, em especial, Jacqueline e Rhafael pela motivação, grupos de estudos, sorrisos e doces.

Aos meus amigos da vida, em especial, Vivi, Emily, Luana, Pierre, Lauri que sempre estão comigo, deixando tudo mais leve. Amo vocês. As minhas crianças da catequese, que me mostram a face mais linda do ser humano e a equipe MC por todos os conselhos e amizade.

A FAPITEC/CAPES e UFS pelo apoio financeiro e estrutural, ao PEB pela doação das amostras da aguapé e biocarvão. A todos os professores que se dedicaram para transmitir conhecimentos e conselhos.

A minha paróquia Santa Luzia, em especial ao padre Fabiano que me ensina a ser uma pessoa melhor. A todos que não foram citados, mas que me ajudaram nessa caminhada. OBRIGADA!

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- ATSDR – Agência de Substâncias Tóxicas e Registro de Doenças
- AGIN – Aguapé *in natura*
- AGMG – Híbrido magnético de aguapé
- AGMG-sat Híbrido magnético de aguapé saturado com metais
- BIO – Biocarvão de aguapé
- CONABIO – Comissão Nacional de Biodiversidade
- CONAMA – Conselho Nacional do Meio ambiente
- EPA – Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos
- FTIR – Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier
- FAAS – Espectrometria de absorção atômica com chama
- IARC – Agência Internacional de pesquisa em Câncer
- OMS – Organização Mundial da Saúde
- PEB – Petróleo e Energia da Biomassa
- UFS – Universidade Federal de Sergipe

## 1. INTRODUÇÃO

A Aguapé (*Eichhornia crassipes*) é uma planta daninha aquática, considerada uma das plantas mais invasoras, originária do Brasil, comumente encontrada em rios de fluxo lento ou lagoas. Essa planta é capaz de aumentar sua massa verde em 15% ao dia. Quando em condições ideais para o seu crescimento pode produzir até 480 toneladas de massa verde por hectare em um ano [1].

De acordo com os dados contidos na Resolução da Comissão Nacional de Biodiversidade (CONABIO) nº 05, de 21 de outubro de 2009 [2], que dispõe sobre a estratégia nacional sobre espécies exóticas invasoras, estima-se que no Brasil o custo com medidas de controle pode ultrapassar os US\$ 100 bilhões e nos EUA os custos estão em torno de US\$ 137 bilhões, anualmente [2]. Assim, a proliferação da aguapé constitui um problema econômico e ambiental.

As técnicas utilizadas para o controle da aguapé devem ser seguras para os seres humanos e para o meio ambiente. Dentre as diversas metodologias existentes para controlar e/ou eliminar a presença da aguapé, destacam-se os métodos químicos (aplicação de herbicidas) [3], métodos de controle biológicos [4] e métodos de remoção física [3]. Porém, os mesmos apresentam algumas limitações e custos elevados, surgindo assim a necessidade de desenvolver um método economicamente viável e sustentável que, além de prover a retirada dessas plantas, desenvolva formas de utilizá-las na cadeia produtiva, gerando-lhe valor agregado.

Uma alternativa promissora é a utilização da aguapé como adsorventes na remediação de contaminantes inorgânicos e orgânicos. Estudos recentes mostram a alta capacidade dessa planta na remediação de metais em água, podendo ser usada na forma *in natura* ou como biocarvão, após processo de pirólise, e também, na síntese de materiais híbridos [5-8].

A principal classe de contaminantes inorgânicos em águas são os metais, os quais são provenientes de atividades industriais como mineração, curtumes, galvanização, fundição, fabricação de tintas, entre outros [9]. Os metais tornaram-se contaminantes preocupantes devido a sua tendência



acumulativa, por não sofrerem degradação, e apresentarem elevada toxicidade [10]. Assim, podem atingir o homem, causando uma grande variedade de distúrbios e alterações no funcionamento do organismo.

Os principais metais tóxicos e perigosos para os seres humanos e outros seres vivos são: arsênio, cromo, chumbo, cádmio, cobre, zinco, níquel, mercúrio e cobalto. Por isso, é necessário a remoção desses metais dos efluentes industriais antes de serem descartados no meio ambiente, com o intuito de evitar a contaminação dos recursos hídricos, seja ele destinado ou não ao consumo humano [10, 11].

Biocarvão é o produto rico em carbono obtido a partir da decomposição térmica da biomassa sob condições de pouco ou nenhum oxigênio disponível, ou seja, biocarvão é produzido por decomposição térmica da matéria orgânica sob condições limitadas de oxigênio ( $O_2$ ), a temperaturas relativamente baixas [12]. Devido a sua grande área superficial, porosidade e presença de grupos funcionais, o biocarvão mostra-se como um adsorvente em potencial na remediação de metais em água [12, 13]. Diferentes biomassas são utilizadas para a produção de biocarvão, como: palha de milho [12], casca de madeira [14] e aguapé [15].

Saraswat e Rai [16], avaliaram a capacidade de adsorção da aguapé *in natura* para a remoção de metais em sistemas misto com Cr(VI), Zn(II) e Cd(II), determinando a capacidade adsorptiva de 5,6, 9,3 e 12,4 mg g<sup>-1</sup>, respectivamente. Outros trabalhos também evidenciam a potencialidade da utilização de diferentes biomassas *in natura* na remediação de metais. Porém, o uso de biomassa *in natura*, ou seu biocarvão, apresentam algumas limitações, como o processo empregado para a separação do adsorvente do meio aquoso, que quando aplicados em dimensões reais, dificultam a recuperação do mesmo. Muitos pesquisadores consideram que o processo de separação é o principal desafio tecnológico na remediação ambiental [17].

A adsorção de metais em água utilizando híbridos magnéticos como adsorventes é um método simples e de baixo custo que tem recebido significativa atenção nos últimos anos [18,19]. Esta técnica é promissora na resolução do problema de separação, porque o adsorvente é facilmente

separado do meio líquido pela ação de um simples campo magnético [18], permitindo em seguida, a recuperação do adsorvato da matriz adsorvente através de técnicas de dessorção, as quais possibilitam a reincorporação deles na cadeia produtiva. Por exemplo, Cruz *et al.* [19] utilizaram uma matriz híbrida magnética na remediação de cromo total presente em efluente industrial, e em seguida avaliaram a eficiência do adsorvato e do adsorvente saturado como catalisadores para a redução de nitrofenol, tendo encontrado resultados satisfatórios.

Os materiais híbridos magnéticos são constituídos de duas fases, uma orgânica e outra inorgânica. A ferrita é a principal fase inorgânica aplicada na síntese de materiais híbridos com propriedades magnéticas, por conta de sua biocompatibilidade, estabilidade química e excelente característica de magnetização [20]. Dentre as diversas ferritas, destaca-se a ferrita de cobalto por apresentar notáveis propriedades magnéticas e elétricas, além de estabilidade química e biocompatibilidade [21]. Segundo Mehrabi *et al.* [22] a ferrita de cobalto pode potencializar a capacidade adsortiva do híbrido, por apresentar sítios de adsorção para interagir com íons metálicos.

Para aplicar a adsorção magnética, faz-se necessário que os suportes magnéticos apresentem uma forte resposta magnética e grupos funcionais capazes de interagir com os poluentes, não apresentando toxicidade [23-24]. Então, quando o objetivo é utilizar esses materiais como adsorventes para a remoção de metais é de extrema importância que a fase orgânica seja rica em grupos funcionais, que permitam a interação dela com os íons metálicos, uma vez que o principal mecanismo de adsorção dos metais é a atração eletrostática. Dessa maneira, a utilização de biomassas consideradas passivos ambientais para compor a fase orgânica possibilitará a obtenção de adsorventes com alta capacidade adsortiva e de baixo custo.

Assim, o presente trabalho propõe sintetizar uma matriz adsorvente híbrida magnética utilizando a biomassa aguapé (*Eichhornia crassipes*) para compor a fase orgânica e comparar sua eficiência adsortiva com a aguapé *in natura* e o seu biocarvão, na remediação de íons cobre, zinco, níquel e cobalto em água.

Além disso, avaliar os resíduos da adsorção saturados com os metais para sua aplicação como catalisador na redução do 4-nitrofenol, contribuindo para a proteção ambiental e agregando valor aos resíduos, transformando-os como matéria prima para um novo processo.

## **1.1 METAIS**

Os metais são os elementos mais numerosos da tabela periódica, possuem condutividade elétrica e térmica elevadas, e são maleáveis e dúcteis [25]. São caracterizados pela sua persistência, toxicidade e acumulação no meio ambiente, principalmente em água [10]. A maioria dos metais, em baixas concentrações, são elementos essenciais para processos enzimáticos nos seres vivos, porém em concentrações elevadas são altamente tóxicos [26].

Os processos naturais como erupções vulcânicas, deposições atmosféricas e intemperismo depositam metais no ambiente, em baixas concentrações. Mas, as atividades industriais, como mineração, refinamento e o desenvolvimento urbano, vêm causando uma elevação considerável nas concentrações de metais [9, 11, 27]. Segundo Visa [28] as maiores quantidades de metais são depositadas nos rios, aumentando o risco de toxicidade, porque os íons metálicos quando hidratados são absorvidos mais rapidamente que o átomo livre, prejudicando assim os processos enzimáticos nos seres vivos.

Os metais são aplicados em diversos segmentos industriais, como fabricação de baterias, ligas metálicas, produção de pesticidas. Assim, os efluentes dessas indústrias possuem altas concentrações de metais, e quando são descartados sem tratamento prévio, contaminam ambientes aquáticos e solos [10, 27, 28].

No Brasil, a Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) nº 430 de 13 de maio de 2011 [29] estabelece as condições e padrões de lançamentos de efluentes nos corpos hídricos brasileiros, determinando os valores e limites máximos de concentração de metais permitidos nos efluentes. Enquanto, os limites máximos de metais permitidos

em águas destinadas ao consumo humano são regulamentados pela Portaria do Ministério da saúde nº 2914 de 12 de dezembro de 2011 [30].

Quando os corpos hídricos são contaminados com metais, estes tendem a acumular, por não sofrerem degradação e assim, as concentrações dos metais são aumentadas ao longo da cadeia alimentar, processo conhecido como biomagnificação [31]. A intoxicação por metais em humanos pode ocasionar danos ao sistema nervoso, afetar o funcionamento dos rins, fígado, glândulas, enzimas e provocar diversas alergias. Além disso, a maioria dos metais possuem atividades carcinogênicas [10].

Dentre os metais mais tóxicos, com maior índice em águas residuárias destacam-se o níquel, arsênio, cromo, zinco, cobre, cádmio, cobalto e chumbo [10, 32]. Para o desenvolvimento do presente trabalho foram selecionados cobre, níquel, zinco e cobalto, por serem utilizados em diversas aplicações industriais importantes, como galvanização e metalúrgica, as quais geram efluentes com concentrações elevadas deles e encontram-se entre os mais tóxicos.

#### **1.1.1. Cobre**

O cobre é um metal pertencente ao grupo 11 da tabela periódica, pode ser encontrado na sua forma elementar no meio ambiente, mas geralmente está presente em minerais que contêm sulfetos, cloretos e carbonatos [33]. É considerado um metal de caráter nobre, devido a sua baixa reatividade. Seu estado de oxidação mais estável é Cu (II) e como íon hidratado, porém, também existe na forma de Cu (I) e Cu (III). A especiação do cobre é dependente do pH do meio, ver *Figura 4b*. O cobre possui forte tendência a formar compostos de coordenação, e seus compostos são coloridos [34].

É um elemento essencial à vida e participa de diversos processos no organismo. O cobre é um constituinte de várias enzimas celulares que participam das sínteses dos ácidos nucleicos e da manutenção de estabilidade das membranas das células. Na ausência do metal as plantas não completam

seu ciclo vital e o excesso no solo e na água pode provocar inibição do crescimento das plantas e efeitos de toxicidade em animais e plantas [34-36].

É um dos metais mais empregado em atividades industriais, principalmente nas indústrias de eletricidade, por causa da sua elevada condutividade, mas também na mineração, galvanização e nas metalúrgicas. Ainda está presente como componente de fungicidas e herbicidas, aplicados nas atividades agrícolas. Essas atividades podem provocar a contaminação de águas e solos, quando seus efluentes são lançados no meio ambiente sem tratamento prévio [33, 34].

Segundo Awual [37] o excesso de íons cobre é prejudicial à saúde dos seres humanos, podendo causar diversas doenças degenerativas, entre elas Alzheimer e Parkinson. Kosasih *et al.* [38] relatam que a ingestão excessiva de cobre causa acumulação no fígado, resultando em problemas gastrointestinais, danos aos rins e anemia.

No Brasil, a Portaria do Ministério da Saúde Nº 2914 de 12 de dezembro de 2011 estabelece o padrão de potabilidade da água para consumo humano e a concentração máxima de cobre que não apresenta risco à saúde é de 2,0 mg L<sup>-1</sup> [30]. Dessa forma, a contaminação do meio ambiente com elevadas concentrações de cobre pode representar um grande risco à saúde humana [30]. Na Agência de Proteção Ambiental dos EUA (EPA) o limite máximo de cobre permitido em água potável é de 1,3 mg L<sup>-1</sup> [39].

Devido às normas de padrões de lançamentos de efluentes, estabelecidas pela Resolução do CONAMA nº 430 de 13 de maio de 2011, a qual estabelece a concentração máxima permitida de cobre dissolvido em 1,0 mg L<sup>-1</sup>, as indústrias têm aplicado métodos para o tratamento dos seus efluentes que possuem altas concentrações de cobre e outros metais, prejudiciais ao meio ambiente [29].

### **1.1.2 Zinco**

É um elemento essencial à saúde humana, fazendo parte de diversas funções fisiológicas e de diversos processos bioquímicos no organismo [31]. O zinco não é encontrado na sua forma elementar no meio ambiente, é extraído

do mineral esfarelita [(ZnFe)S] [34]. Apresenta estado de oxidação Zn (II) e por isso tem tendência de formar complexos com ânions, aminoácidos e ligantes orgânicos [40]. É um metal de coloração prateada, que perde o brilho rapidamente quando exposto ao ar úmido. Seus compostos são brancos, devido a sua configuração eletrônica  $d^{10}$  [34]. A especiação do zinco é dependente do pH do meio, como mostrado na *Figura 5b*.

O zinco é utilizado, principalmente, como proteção anticorrosiva do ferro e aço. Também é aplicado em metalúrgicas, na produção de tintas, plásticos e equipamentos eletrônicos. As atividades industriais são responsáveis pelo aumento das concentrações de zinco no meio ambiente [40]. Na *Tabela 1* são apresentadas as concentrações emitidas para o meio ambiente por diversas indústrias [41]. No Brasil, a Resolução 430/2011 do CONAMA determina a concentração máxima para o lançamento de efluentes com zinco de  $5,0 \text{ mg L}^{-1}$  [29].

**Tabela 1** – Concentrações de zinco, frequentemente encontradas em água residuárias, provenientes de processos industriais. **Fonte:** Hackbarth, (2014), com adaptações [41].

Processo industrial	Concentração de zinco ( $\text{mg L}^{-1}$ )
Processamento metálico:	0,2-37,0
Resíduo do banho eletroquímico	
Revestimento com zinco	20-30; 70-350,0
Resíduo de fabricação de tintas	0,3-77,4
Fundição de zinco:	1300-48000
recuperação auxiliar do metal	
Fundição de zinco: efluente gerado	25-15000

Os problemas associados à deficiência de zinco no corpo humano são reconhecidos há vários anos, porém recentemente a atenção está sendo dirigida às consequências da ingestão excessiva desse metal [42]. A principal fonte de exposição dos seres humanos ao zinco é por via oral. A ingestão de altas concentrações de zinco pode ocasionar sintomas de toxicidade como, náuseas, fadiga, vômitos e dores epigástricas. Em plantas, o excesso de zinco, pode provocar a redução da eficiência fotossintética e ainda a perda da capacidade de enraizamento [40]. A EPA classifica o zinco como contaminante secundário na água potável, onde em níveis acima dos padrões podem fazer com que a água apresente coloração, com sabor e odor. O limite máximo de zinco permitido pela EPA é de  $5 \text{ mg L}^{-1}$  [39].

Mcrae *et al.* [43] afirmam que o excesso de zinco em ambientes aquáticos, pode provocar efeitos de toxicidade em espécies de peixes, afetando o mecanismo de troca iônica que absorve cálcio, e processos vitais, como adsorção de oxigênio pela brânquia.

### **1.1.3 Níquel**

O níquel é um metal branco prateado, pertencente ao grupo VIII da tabela periódica, ocorre principalmente nas formas de óxidos, sulfetos e minerais silicatos [34]. Pode existir em diversos estados de oxidação, o mais encontrado é Ni (II). A especiação desse metal em função do pH pode ser visualizada na *Figura 6b*. É o 24º elemento mais abundante na crosta da Terra [34,44]. Possui alta resistência à corrosão na água e no ar, devido a essa característica é muito empregado na produção de moedas, ligas metálicas, baterias, na produção de tintas e na indústria de galvanoplastia [31, 44].

É um nutriente essencial para diversas espécies de animais, microrganismos e também de plantas, em níveis de traços. Porém, o excesso desse metal pode provocar sintomas de toxicidade [44, 45].

O uso excessivo de níquel nos setores industriais vem provocando um aumento considerável nas concentrações do metal nos ambientes aquáticos e nos solos. A degradação de rochas e lixiviação também influencia na contaminação do meio ambiente pelo metal [44]. Segundo Kamran *et al.* [45], o

crescimento e a produção vegetal são afetados pela contaminação por níquel, o excesso afeta o processo de fotossíntese e inibe o transporte de elétrons nas plantas. A concentração máxima de níquel permitida em lançamentos de efluentes industriais estabelecida pela Resolução do CONAMA Nº 430 de 13 de maio de 2011 é de  $2,0 \text{ mg L}^{-1}$  [29].

A saúde humana também é afetada pela sua contaminação e o excesso de níquel no corpo causa problemas nos pulmões, rins, gastrointestinais, como por exemplo, náuseas, vômitos, diarreia e fibrose pulmonar. Quando em contato excessivo e direto na pele, causa dermatite crônica e reações alérgicas [31]. É considerado carcinogênico pela Organização Mundial da Saúde (OMS) [46]. A quantidade máxima permitida de níquel em água para consumo humano é de  $0,07 \text{ mg L}^{-1}$ , estabelecida pela Resolução 2914/2011 do Ministério da Saúde [30]. Segundo a EPA, OMS e ATSDR (Agência de Substâncias Tóxicas e Registro de Doenças) a concentração máxima permitida de níquel em água potável é  $0,02 \text{ mg L}^{-1}$  [39,46, 47].

#### **1.1.4 Cobalto**

O cobalto é um metal relativamente raro, bastante resistente, pertencente ao grupo IX da tabela periódica e existe na forma de vários sais no meio ambiente. É constituinte essencial do solo fértil, além de presente em algumas enzimas e na vitamina B<sub>12</sub> [34, 48]. O cobalto metálico é ferromagnético, isto é, pode ser magnetizado de modo permanente; o íon Co (II) e o íon hidratado  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})]^{+2}$  podem ser encontrados em diversos compostos simples, sendo o íon hidratado estável em água. A especiação do cobalto em função do pH pode ser visualizada na *Figura 7b* [34]. Este metal é aplicado na formação de ligas metálicas a altas temperaturas, como o aço, também é usado na fabricação de materiais catódicos e em baterias de lítio [49].

Para os seres humanos, animais e processos enzimáticos das plantas, o cobalto em nível de traço é essencial, mas em concentrações elevadas pode ser tóxico, causando sérios problemas à saúde humana e dos animais. Dentre os danos provocados à saúde humana destacam-se irritação pulmonar,



paralisia, diarreia e defeitos ósseos [48, 50]. Segundo a ATSDR, a exposição prolongada a cobalto por humanos e/ou animais resulta em doenças respiratórias, cardiovasculares, renais e endócrinos. A Agência Internacional e Pesquisa sobre o Câncer (IARC) classifica o cobalto como um possível carcinógeno humano [51].

Segundo Leyssen *et al.* [52] as principais vias de contaminação por cobalto em seres humanos são inalação, ingestão de alimentos e água contendo compostos de cobalto. Segundo Dotto *et al.* [48] o limite máximo permitido para Co (II) em água potável é de 0,05 mg L<sup>-1</sup> [48], mas nenhum valor limite para cobalto em água foi encontrado nas agências ambientais, brasileira e internacionais. No Brasil nenhum órgão federal regulamenta os valores máximos permitidos para cobalto em água potável, porém EPA classificou o metal como contaminante em potencial para água potável, e futuramente pode ser enquadrado na lei de segurança de água potável dos EUA e do Brasil [39].

Existem diversas técnicas convencionais para a remoção de metais em águas residuárias, como precipitação química, coagulação/floculação, troca iônica, filtração, osmose reversa e adsorção [53]. Bilal *et al.* [53], afirmam que todas essas técnicas apresentam vantagens e desvantagens. Atualmente, a adsorção é o método mais aplicado e mais eficiente na remoção de metais em água [32].

## **1.2 ADSORÇÃO**

A adsorção é uma operação de transferência de massa que envolve a acumulação de matéria na interface entre duas fases, líquido-sólido ou gás-sólido. Esse processo ocorre quando os componentes de uma fase fluida, denominada de adsorbato, são transferidos para a superfície de uma fase sólida, denominada adsorvente. Baseada na natureza das forças envolvidas, a adsorção pode ser classificada em dois tipos: adsorção física (ou fisissorção) e adsorção química (ou quimissorção) [54-56].

Na adsorção física (fisissorção), a interação entre a fase fluida e a superfície sólida não envolve troca de elétrons, desse modo, ocorrem apenas

atrações intermoleculares entre os locais de energia favoráveis. O adsorvato adere-se à superfície através de interações relativamente fracas, forças de Van der Waals, que são similares as forças de coesão molecular, e podem ser formadas múltiplas camadas [55, 56].

Na adsorção química há transferência de elétrons entre os grupos ativos na superfície do adsorvente com as moléculas do adsorvato, caracterizada pela formação de ligações químicas. A energia de interação é muito mais forte e estável que na fisissorção. A quimissorção, diferentemente da fisissorção, ocorre apenas em uma monocamada e é irreversível devido à alteração da natureza química do adsorvato [54, 55].

Em um sistema sólido-líquido, o adsorvente retém os poluentes por mecanismos químicos, físicos ou troca iônica, e após um tempo de contato o adsorvato restante na fase líquida atinge o equilíbrio dinâmico com o adsorvido pela fase sólida [54]. Os fatores que afetam o processo de adsorção são área superficial, propriedades do adsorvente e do adsorvato, temperatura do sistema, natureza do solvente e pH do meio. Este último influencia a especiação do metal e a superfície do adsorvente. Assim, a avaliação desses fatores é essencial para a determinação das condições mais favoráveis, que permitam a máxima adsorção, visando uma aplicação em escala real [55, 56].

O processo de adsorção é amplamente aplicado para a remoção de certas classes de poluentes em águas, principalmente aquelas que não são degradados pelos tratamentos convencionais usados em águas residuárias, como os metais [55]. A adsorção destaca-se, dentre outras técnicas, na remoção de metais, pela sua flexibilidade, baixo custo, facilidade de operação, eficiência e capacidade de reutilização dos adsorventes, e em algumas situações recuperação do adsorvato [26, 55, 57].

De modo geral, os adsorventes mais aplicados são zeólitas, óxidos, biopolímeros, peneiras moleculares e carvão ativado [56]. Segundo Reddy e Yun [17] um adsorvente ideal para aplicação comercial deve apresentar algumas características como, alto desempenho, rápida remoção, baixo custo, ambientalmente não-tóxico, capacidade de reutilização/regeneração e facilidade de separação.

O principal adsorvente utilizado na adsorção de metais é o carvão ativado, por possuir alta porosidade e elevada área superficial [56]. Mas, apesar das suas características favoráveis ao processo de adsorção, seu elevado custo e as perdas durante a regeneração inviabilizam o seu uso em tratamento de grandes volumes de efluente e de águas destinadas ao consumo [17, 56].

Buscando a melhoria no tratamento de águas residuárias contendo metais, e diminuição de custos, métodos alternativos de adsorção têm sido desenvolvidos, com destaque para o uso de biomassas como adsorventes, que são conhecidos como bioadsorventes [31, 58].

### **1.3 BIOSSORVENTES**

Os bioadsorventes são materiais de origem natural derivados de biomassa, por exemplo, resíduos agrícolas e algas. Apresentam elevada disponibilidade, fácil obtenção e baixo custo [32, 56, 59]. Segundo Ata *et al.* [60] a utilização de bioadsorventes pode reduzir 20% dos custos iniciais, 36% dos custos operacionais e 28% dos custos totais do tratamento de águas residuárias, quando comparados com os sistemas convencionais. A maioria desses materiais são derivados de biomassas lignocelulósicas, e apresentam em sua superfície diversos grupos funcionais, como ácidos carboxílicos, álcoois, fenóis e amidas, que podem atuar com sítios de adsorção [59].

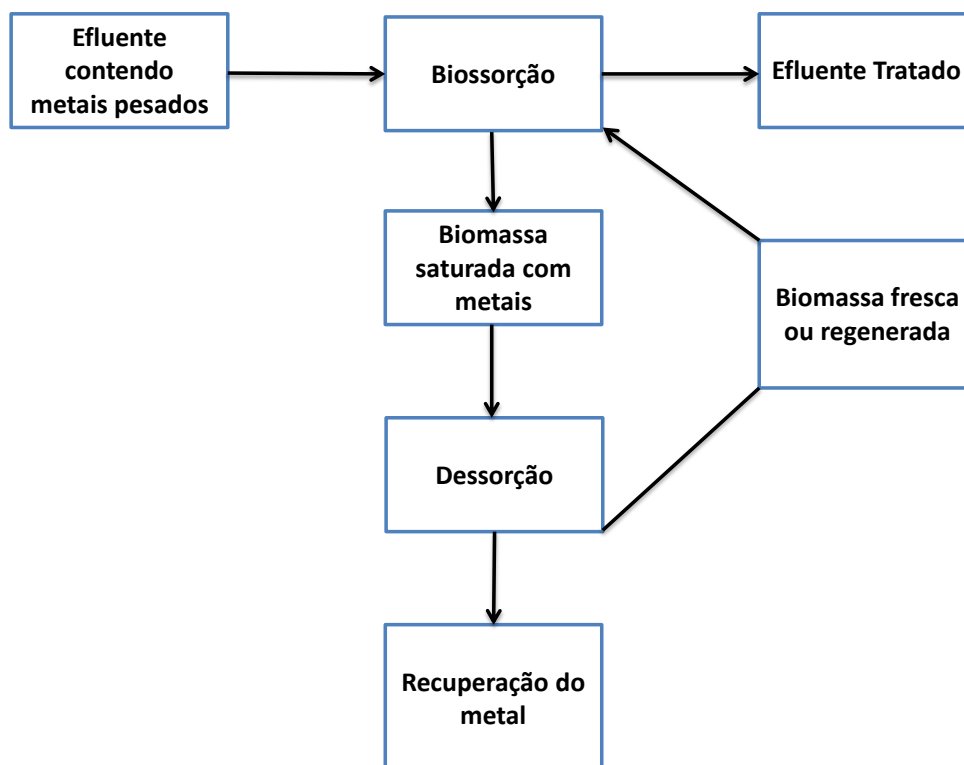
Além disso, outros fatores como área superficial, tamanho e volume de poro influenciam na capacidade de adsorção desses materiais [56]. Segundo Carolin *et al.* [32] o uso de bioadsorventes é considerado um processo eficiente para a remoção de metais em água, mesmo em baixas concentrações.

Os mecanismos que atuam na adsorção utilizando bioadsorventes são baseados em interações físico-químicas entre os íons metálicos e os grupos superficiais presentes nas biomassas. Estas interações podem ser atrações eletrostáticas, troca iônica ou complexação superficial [32, 56, 60]. Quando o equilíbrio é alcançado na interação do bioadsorvente com os íons metálicos, estes podem ser deslocados tanto para a superfície do adsorvente como para

o meio aquoso. E assim, o bioissorvente pode ser facilmente regenerado e os íons metálicos podem ser recuperados e reinseridos na cadeia produtiva [61]. A *Figura 1* apresenta o esquema para o processo de adsorção de metais com o uso de bioissorventes.

A regeneração do bioissorvente é obtida com a etapa de dessorção (*Figura 1*), a qual é aplicada nos processos de adsorção de metais, utilizando soluções capazes de retirar os íons metálicos adsorvidos e assim, promovem a reutilização do adsorvente, em novos ciclos de adsorção [10, 17, 61]. Porém, é de interesse ambiental o desenvolvimento de novas tecnologias que possibilitem a aplicação do adsorvente em novos ciclos de adsorção saturado com o metal, ou seja, sem a aplicação de etapas de dessorção, já que o mesmo aumenta o custo do processo, o tempo e ainda podem degradar os sítios ativos presentes na superfície do adsorvente, diminuindo sua eficiência nos processos seguintes de adsorção.

**Figura 1** - Esquema da adsorção de metais em água usando bioissorventes. Fonte: Chojnacka (2010), com adaptações [61].



Diferentes biomassas vêm sendo estudadas como bioissorventes para a remoção de metais, dentre elas destacam-se as classificadas como passivos ambientais, por exemplo, o bagaço de cana, serragem de madeira, casca de amendoim, casca de laranja, algas marinhas, macrófitas, bagaço de coco e plantas invasoras [31, 56]. O uso desses materiais como adsorventes permite a resolução, apenas, do problema do descarte, porque a maioria das biomassas não apresentam valor agregado, onde seu fim é o descarte ou a queima, que geram poluição [31, 56, 62].

Diversos trabalhos têm sido realizados utilizando bioissorventes para remoção de metais em águas. Kelly-Vargas *et al.* [62] utilizaram casca de laranja, limão e de banana como bioissorventes para a remoção de Pb (II), Cu (II) e Cd (II) em água e obtiveram remoção variando de 28-77%, dependendo do metal e do material utilizado. Kausar *et al.* [63] avaliaram a capacidade de

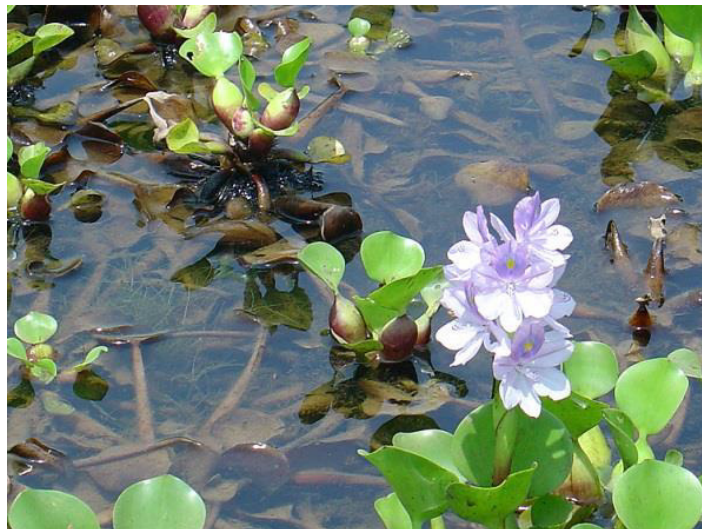
adsorção do bagaço de cana-de-açúcar para a remoção de Zr (II) em água e alcançaram capacidade máxima de remoção de 31 mg g<sup>-1</sup>. Ghodbane e Hamdaoui [64] aplicaram casca de eucalipto como adsorvente para a remoção de Hg (II) em água e obtiveram capacidade máxima de adsorção de 33,1 mg g<sup>-1</sup>. Yargıç *et al.* [65] utilizaram resíduo de tomate para remoção de Cu (II) em água e obtiveram porcentagem de remoção de 92,1%. Sciban *et al.* [66] utilizaram serragem de madeira para a remoção de metais de água residuária de galvanoplastia e verificaram que esse tipo de biossorvente é seletivo para os metais cobre, zinco e cádmio.

Dentre as biomassas, destaca-se a aguapé (*Eichhornia crassipes*) devido à sua alta disponibilidade no meio ambiente e capacidade de adsorção. Estudos mostram a alta capacidade dessa planta na remoção de metais em água [4]. Saraswat e Rai [16] avaliaram a capacidade de adsorção da aguapé para remoção em sistemas com dois e três metais e obtiveram capacidade máxima de 12,5, 5,6 e 9,3 mg g<sup>-1</sup> para o cádmio, cromo e zinco, respectivamente, em soluções mistas. Mahamadi e Nharingo [67] aplicaram aguapé para adsorção competitiva de chumbo (II), cádmio (II) e zinco (II) em água, obtiveram 13,9, 3,01 e 7,08 mg g<sup>-1</sup>, respectivamente, em soluções mistas. Zheng *et al.* [68] utilizaram as raízes secas da aguapé para adsorção de cobre (II) em meio aquoso, obtiveram capacidade máxima de 22,7 mg g<sup>-1</sup>.

#### **1.4 AGUAPÉ (*Eichhornia crassipes*)**

Aguapé (*Eichhornia crassipes*) é uma planta daninha aquática invasora, originária do Brasil. Devido a suas belas flores e folhagens foi espalhada em mais de 80 países nos últimos 100 anos, levada por turistas e colecionadores [1, 59]. É capaz de aumentar sua massa verde em 15% ao dia, em condições ideais para seu crescimento, podendo produzir até 480 toneladas, de massa verde por hectare em um ano [1]. Suas principais características são alta reprodução e taxa de crescimento, ocasionando grandes impactos nos ecossistemas aquáticos [1]. A *Figura 2* apresenta uma imagem da aguapé.

**Figura 2** - Imagem da Aguapé (*Eichhornia crassipes*). Fonte: Biologia da conservação [69].



A reprodução da aguapé pode ser sexuada através de sementes, e assexuada por estalões, provocando altas índices de proliferação dessa planta. Sua composição é de 30-50% de celulose, 20-40% de hemicelulose e 15-30% de lignina, possui também alto teor de nitrogênio [1].

A proliferação desta planta causa diversos problemas. No Brasil, segundo o Ministério do Meio Ambiente, a aguapé provoca impactos socioeconômicos preocupantes, tais como, elevação das perdas d'água por evapotranspiração, redução do número de peixes e consequentemente da produção pesqueira, dificuldade de navegação, problemas estéticos quando as plantas começam a morrer e alta incidência de doenças, por favorecer a proliferação de insetos e moluscos e vetores de doenças [3]. O Departamento de Agricultura dos EUA lista a aguapé como erva daninha nociva [70].

Os métodos de controle da aguapé existentes baseiam-se em uso de herbicidas, manejos mecânicos e controle biológico, porém todos os processos são de sucesso temporário [3, 4]. Como as tentativas de controle e manejo da aguapé, existentes, não são eficientes, a solução viável consiste em encontrar aplicação para o uso da planta.

De acordo com sua capacidade de retenção de nutrientes, como fósforo, potássio e nitrogênio, e poluentes como metais e corantes, a aguapé vem sendo avaliada como adsorvente para o tratamento de águas eutrofizadas,

esgotos domésticos e efluentes industriais [4, 59, 62]. Sua composição lignocelulósica possui diversos sítios ativos para adsorção e seu alto potencial de reprodução, tem atraído a atenção de diversos pesquisadores para sua aplicação como bioissorvente para a remoção de metais em água [4, 16, 67]. Zheng *et al.* [68] utilizaram aguapé para remover Cu (II) em solução aquosa com capacidade máxima de adsorção de 22,7 mg g<sup>-1</sup>. Módenes *et al.* [71] aplicaram a aguapé como adsorvente para a remoção de Cu (II) e Cd (II) em água, em sistemas individuais e binários, com remoção de 52-58 %, para os dois sistemas. Yi *et al.* [72] avaliaram a capacidade de adsorção da aguapé para a remoção de U (IV) e obtiveram 142,85 mg g<sup>-1</sup> de remoção máxima.

Buscando melhorar a capacidade adsorptiva e de regeneração dos bioissorventes lignocelulósicos, como a aguapé, algumas modificações químicas têm sido aplicadas, tais como, esterificação, copolimerização e produção de biocarvão [73].

O biocarvão é um produto rico em carbono, formado a partir da pirólise da matéria orgânica sob ausência ou pouca quantidade de oxigênio, em temperatura <900° C [13]. É produzido a partir de diversas biomassas, tais como, palha de milho [12], casca de madeira [14], aguapé [15] em diferentes condições de temperaturas e taxas de aquecimento [13, 74].

O processo de pirólise permite a formação de poros, com a desidratação da biomassa e o aumento da área superficial [75]. O processo de pirólise em temperaturas <700°C forma biocarvão com maior número de grupos funcionais, o que torna um adsorvente eficiente para a remoção de poluentes orgânicos e inorgânicos [74, 75].

Por conta da sua composição com grupos funcionais, como carboxila e fenóis, além de alta área superficial e porosidade, possui afinidade para remoção de metais em água [13, 74, 75]. Wang & Li [76] avaliaram a capacidade de adsorção de diferentes biocarvões derivados de resíduos agrícolas para a remoção de Cu (II), Zn (II), Cd (II) e Pb (II) em solução aquosa. Park *et al.* [36] produziram biocarvão derivado das folhas de gergelim e aplicaram na remoção de Pb, Cd, Cr, Cu e Zn em água e obtiveram capacidade máxima de 102, 86, 65, 55, 34 mg g<sup>-1</sup>, respectivamente.



Apesar da eficiência do uso de biossorventes na remediação de metais, tanto na forma *in natura* ou como biocarvão, esses materiais apresentam algumas limitações, como o processo empregado para a separação do adsorvente do meio aquoso. Quando aplicados em dimensões reais, dificultam a recuperação do mesmo. Muitos pesquisadores consideram que o processo de separação é o principal desafio tecnológico na remediação ambiental [17].

Baseado nisso, os materiais híbridos com propriedades magnéticas como adsorventes têm recebido significativa atenção nos últimos anos [19, 77], já que solucionam o problema de separação, o adsorvente é facilmente separado do meio líquido pela ação de um simples campo magnético. Além da fase inorgânica (fase magnética) favorecer o aumento da capacidade adsorviva da biomassa [19, 78].

### **1.5 HÍBRIDOS MAGNÉTICOS**

Os materiais híbridos orgânicos-inorgânicos são constituídos da combinação de compostos orgânicos e inorgânicos dando origem a um material com propriedades diferenciadas daquelas que lhe deram origem [24]. São formados a partir de um controle preciso da composição, da distribuição e da forma, e das interações entre as espécies que o constituem [79]. A síntese desses materiais surge como uma alternativa para a obtenção de novos materiais com características multifuncionais e potencialidades para aplicações nas mais diversas áreas [80, 81].

A natureza da ligação entre as fases orgânica e inorgânica classificam os híbridos em dois tipos [24]. Os híbridos de classe I apresentam interações físicas entre seus componentes, do tipo forças de Van der Waals, ligação de hidrogênio e ligações iônicas. Podem ser sintetizados a partir de diferentes rotas de síntese, como aprisionamento dos precursores orgânicos em matrizes inorgânicas, monômeros orgânicos adsorvidos nos poros de uma matriz inorgânica, e então, polimerizados com a formação simultânea de duas redes independentes, a partir dos precursores inorgânicos e orgânicos [24, 82]. Os híbridos de classe II são formados quando seus constituintes são ligados de forma covalente. Na formação desses materiais alguns precursores orgânicos

são polimerizáveis e contém grupos funcionais diversificados que podem ser integrados à estrutura do híbrido [24].

Os híbridos em que a fase inorgânica é constituída à base de sílica, principalmente na forma de alcóxidos, têm sido estudados por diversos anos, porém, apresentam altos custos [24, 83]. Entretanto, recentemente, materiais híbridos magnéticos, a base de óxido de ferro, veem sendo pesquisados e desenvolvidos com sucesso, [84, 85] atraindo muita atenção aos que utilizam precursores naturais para compor a fase orgânica, e os óxidos de ferro que apresentam propriedades magnéticas, para compor a inorgânica. Esses materiais apresentam um amplo espectro de aplicações podendo ser utilizados como carreadores de fármacos, armazenamento de informação, ressonância magnética nuclear, tratamento de tumores malignos, pigmentos cerâmicos, cromatografia, catálise e na remediação ambiental [86, 87].

A principal estrutura utilizada para compor a fase inorgânica quando deseja-se obter híbridos com propriedades magnéticas são as ferritas ou magnetitas, devido as suas excelentes características de magnetização e biocompatibilidade [22]. Dentre as diversas ferritas, destaca-se a ferrita de cobalto por apresentar notáveis propriedades magnéticas e elétricas, além de estabilidade química [22, 88].

Diversas rotas de síntese são utilizadas na produção de materiais híbridos, a sol-gel é mais aplicada pela baixa temperatura de síntese, obtenção de materiais homogêneos e simplicidade [89, 90]. Porém, a utilização de resíduos de biomassa, em substituição aos reagentes comerciais usados para compor a fase orgânica, é altamente recomendável, porque permite a obtenção de um material de acordo com as diretrizes do desenvolvimento sustentável e em consonância com os princípios da simbiose industrial. Segundo Ma *et al.* [18] o uso de biomassa como matéria-prima para a formação de híbrido magnético diminui o custo, favorecendo o desenvolvendo de uma tecnologia econômica e eficiente para a aplicação em processos de remediação de poluentes em água.

Os materiais híbridos magnéticos como adsorventes atraem diversas pesquisas, porque viabiliza o processo de separação, os quais podem ser

separados por um campo magnético externo e apresentam potencial para reutilização [18, 19, 88]. Trakal *et al.* [91] utilizaram biocarvão magnético derivado da casca de madeira para a remoção de Cd (II) e Pb (II) obtendo capacidades máximas de adsorção 7,40 e 30,2 mg g<sup>-1</sup>, para Cd (II) e Pb (II), respectivamente. Saleh *et al.* [92] sintetizaram biocarvão magnético derivado da casca de palmeira e o aplicaram como adsorvente para a remoção de 4-nitrotolueno em solução aquosa. Este apresentou capacidade máxima de 303,0 mg g<sup>-1</sup>. Ma *et al.* [18] utilizaram um híbrido magnético sintetizado com resíduo de milho para compor a fase orgânica e o aplicaram como adsorvente na remoção de corantes em solução aquosa, sua capacidade máxima de adsorção foi de 103,1 mg g<sup>-1</sup> para o azul de metileno.

A maioria dos trabalhos relatados na literatura sobre híbrido magnético, utilizando biomassa, ocorrem mediante a formação do biocarvão, e posterior magnetização [91, 92]. Este processo acarreta maior gasto de energia, aumenta o custo do processo e gera poluição devido o processo de pirólise [93]. Poucos trabalhos utilizam a biomassa na sua forma *in natura* na síntese dos híbridos. Ademais, não foi encontrado nenhum trabalho que propõe a síntese de híbridos magnéticos usando a aguapé, para compor a fase orgânica e água destilada, como o único solvente. Com isso, o desenvolvimento desse material torna-se alvo de interesse tecnológico por tratar-se de um novo adsorvente produzido utilizando resíduos de biomassa, os quais seriam descartados na natureza, dando-lhes um destino eco-amigável e com potencial para remoção de metais em água.

E ainda, com objetivo de desenvolver um processo de adsorção em ciclo fechado, onde os resíduos finais do híbrido magnético saturado com os metais tenham uma nova aplicação, os quais serão investigados às suas atividades catalíticas na redução do poluente orgânico 4-nitrofenol.

## **1.6 4-NITROFENOL**

O 4-nitrofenol é um poluente orgânico persistente, com alta toxicidade, comumente encontrado em águas residuárias dos processos de fabricação de

tintas, pesticidas e produtos farmacêuticos [94, 95]. Está presente na lista de poluentes prioritários da Agência de Proteção Ambiental dos EUA [39]. Segundo Li *et al.* [95], o 4-nitrofenol é o mais tóxico quando comparado a outros derivados do fenol, e assim é importante o desenvolvimento de metodologias eficientes para o tratamento de águas residuárias contendo este poluente [95].

Os métodos convencionais de tratamento de água não são eficazes para a remoção do 4-nitrofenol devido à sua alta solubilidade e estabilidade no meio aquoso. A redução catalítica na presença de borohidreto de sódio é o método mais utilizado e eco-amigável empregado na remoção dele, porque converte um poluente em um insumo industrial de grande interesse. Além disso, a reação pode ser detectada pela espectroscopia de UV-Vis, pela formação de apenas um único produto, o 4-aminofenol [95].

Os principais catalisadores aplicados para a redução catalítica do 4-nitrofenol são constituídos de metais nobres como Pt, Au e Pd. O processo para a formação destes catalisadores utiliza reagentes tóxicos, sob altas temperaturas e pressões, com alta demanda de tempo e custos financeiros, além da geração de poluição secundária [19, 96]. Segundo Jin *et al.* [96] a substituição de metais nobres por metais de transição possibilita a diminuição dos custos, no entanto, a atividade catalítica é reduzida [96].

Por conta da natureza tóxica do 4-nitrofenol, o interesse industrial pelo produto da redução catalítica, o 4-aminofenol, está pela sua aplicação como matéria prima de processos industriais, como na produção de paracetamol e outros antipiréticos. Sendo assim, de grande relevância o desenvolvimento de métodos que gerem novos catalisadores a partir de materiais de baixo valor agregado, de grande disponibilidade, amigáveis com o meio ambiente, e que possam atender uma demanda real [19, 95, 96].

## 2. OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Sintetizar uma matriz adsorvente híbrida magnética usando a biomassa aguapé (*Eichhornia crassipes*) para compor a fase orgânica e comparar sua eficiência adsorptiva com a aguapé *in natura* e seu biocarvão, na remediação de metais em água, além de avaliar a capacidade de reutilização dos resíduos do processo como catalisadores na redução do 4-nitrofenol.

### 2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar um híbrido magnético utilizando amostras de aguapé *in natura*;
- Caracterizar as amostras de aguapé *in natura*, biocarvão e híbrido magnético, utilizando as técnicas de espectroscopia de absorção na região do infravermelho e Adsorção de nitrogênio;
- Avaliar a influência do pH na capacidade adsorptiva dos materiais na adsorção de cobre, zinco, cobalto e níquel;
- Realizar estudos cinéticos e determinação das isotermas de adsorção para os referidos materiais;
- Realizar estudos de adsorção em soluções mistas de cobre, níquel e zinco, preparadas em água destilada, água do mar e água do rio, simulando uma amostra real;
- Aplicar o resíduo de adsorção saturado com os metais como catalisador para redução do 4-nitrofenol em 4-aminofenol com  $\text{NaBH}_4$ .

### **3. MATERIAIS E MÉTODOS**

#### **3.1 COLETA E PRÉ-TRATAMENTO DA BIOMASSA**

Aguapé (*Eichhornia crassipes*) foi fornecida pelo grupo de pesquisa de Petróleo e Energia da Biomassa (PEB) da Universidade Federal de Sergipe (UFS), coletada no Açude Macela na cidade de Itabaiana/SE. Na coleta, a touceira da planta foi suspensa até a superfície, e as raízes foram removidas e descartadas. Para o presente estudo utilizou-se apenas as folhas e caule. Estes foram secos à temperatura ambiente e triturados usando um moinho de facas, para obtenção de tamanho de partículas uniformes e homogêneas, e foi nomeado de AGIN.

#### **3.2 PREPARAÇÃO DO BIOCARVÃO**

O biocarvão foi fornecido pelo PEB, obtido a partir da pirólise da aguapé em reator forno rotativo FRO1100, à temperatura de 400°C durante uma hora sob fluxo de 4 L min<sup>-1</sup> de nitrogênio, o qual foi nomeado de BIO.

#### **3.3 SÍNTESE DO MATERIAL HÍBRIDO MAGNÉTICO**

A síntese do material híbrido magnético foi realizada segundo a metodologia de Culita *et al.* [89] com algumas modificações. Assim, 10,1 g de cloreto férrico e 2,97 g de cloreto de cobalto foram transferidos para um béquer contendo 100 mL de água destilada e mantido sob agitação mecânica constante até dissolução dos reagentes. Em seguida, foi adicionado 6,0 g de aguapé *in natura* e o sistema permaneceu sob agitação até a completa homogeneização. Posteriormente, o meio foi basificado, gradualmente com solução de NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup> até atingir o pH 9,0, mantendo-se o sistema sob agitação constante por 30 minutos.

Após a formação do gel o sistema foi aquecido a uma temperatura de 100°C/6h para eliminação da água e obtenção do xerogel. O material formado foi seco, homogeneizado, e nomeado de AGMG.

### **3.4 CARACTERIZAÇÕES DOS MATERIAIS ADSORVENTES**

#### **3.4.1 Espectroscopia da absorção na região do infravermelho (FTIR)**

Os espectros de FTIR das amostras foram obtidos em pastilhas de KBr (amostra: KBr; relação de 1:100) (Varian 640 IR), disponível no Laboratório Multiusuário de Química II, no departamento de Química-UFS. As amostras foram previamente secas e o espectro varrido de 4000 e 400  $\text{cm}^{-1}$ , utilizando-se resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ , com aquisição de 32 *scans* por amostra e empregando-se o espectro do KBr puro como *background*.

#### **3.4.2 Adsorção de Nitrogênio**

A área superficial foi obtida através da adsorção de nitrogênio a 77K em um equipamento de marca Quantachrome, modelo NOVA 1200, disponível no Laboratório Multiusuário de Química I, no departamento de Química-UFS, utilizando o método desenvolvido por Brunauer-Emmett-Teller (BET). Anterior ao processo de adsorção/dessorção de nitrogênio, as amostras foram submetidas a um processo de desgaseificação a 150°C, durante 2 h.

### **3.5 AVALIAÇÕES DA EFICIÊNCIA DOS MATERIAIS HÍBRIDOS NA REMOÇÃO DE METAIS.**

#### **3.5.1 Ensaios da influência do pH**

Avaliou-se a influência do pH da solução na capacidade adsorptiva dos materiais na remediação de cobre, zinco, cobalto e níquel, variando o pH de 2 a 8 com soluções de NaOH e/ou HCl (1 a 0,1  $\text{mol L}^{-1}$ ). Esses ensaios foram realizados individualmente, para cada metal, e adsorvente (AGIN, BIO e AGMG). Os testes foram conduzidos em frascos âmbar utilizando 10,0 mL da solução do metal em estudo, com concentração inicial de 50,0  $\text{mg L}^{-1}$  e 100 mg do adsorvente sob agitação constante de 150 rpm, por 60 min, à  $25 \pm 0,2^\circ \text{C}$ . Em seguida, o material adsorvente foi separado da solução, para o AGMG, com a aproximação de um ímã de neodímio. Enquanto que para o AGIN e BIO utilizou-se de filtração simples, com auxílio de papel filtro. Após essa etapa, a concentração do metal foi determinada em um espectrômetro de Absorção

Atômica com Chama (FAAS), da Shimadzu, modelo AA-700. A solução controle foi preparada sem os adsorventes, para os diferentes valores de pH, e os experimentos foram realizados em duplicata. As medidas foram realizadas no Laboratório Multiusuário de Química II, no departamento de Química-UFS.

Os resultados obtidos foram expressos em termos de porcentagem de remoção, calculados pela *equação 1*, aonde  $C_i$  e  $C_f$  são concentrações iniciais e finais, respectivamente, do metal na solução.

$$\%Remoção = \left[ \frac{C_i - C_f}{C_i} \right] \times 100 \quad (1)$$

Em termos de quantidade adsorvida, a remoção foi calculada empregando a *equação 2*, em que  $q_e$  é a quantidade adsorvida do metal ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $C_i$  e  $C_e$  são as concentrações inicial e no equilíbrio do metal ( $\text{mg L}^{-1}$ ), respectivamente;  $m$  é a massa do adsorvente (g) e  $V$  é o volume da solução (L).

$$q_e = \frac{(C_i - C_e)V}{m} \quad (2)$$

### **3.5.2 Ensaios cinéticos**

Os ensaios cinéticos foram realizados em frascos âmbar com 100 mg do adsorvente e 10,0 mL da solução do metal, o pH foi ajustado de acordo com o resultado do item 3.5.1, ou seja, aquele que apresentou maior porcentagem de remoção.

Os ensaios foram realizados sob agitação constante a 150 rpm e temperatura de  $25 \pm 0,2^\circ\text{C}$ . As amostras foram retiradas em tempos preestabelecidos, distribuídos em 300 minutos. Após o intervalo de tempo, o adsorvente foi separado da solução, seguindo o procedimento descrito no item 3.5.1. Em seguida, a concentração do metal foi determinada por FAAS. Os resultados experimentais foram avaliados pelos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem. A solução controle foi preparada sem o material adsorvente, e os experimentos foram realizados em duplicata.



As medidas foram realizadas no Laboratório Multiusuário de Química II, no departamento de Química-UFS.

### **3.5.3 Isotermas de adsorção**

Os ensaios foram realizados em frascos âmbar com 100 mg do adsorvente AGMG e 10,0 mL da solução do metal em concentrações variadas (5,00, 50,0, 100, 200 e 250 mg L<sup>-1</sup>), que foram obtidas a partir da diluição da solução padrão do metal. As amostras foram mantidas sob agitação constante de 150 rpm à 25±0,2 °C até o tempo de equilíbrio, determinado no item 3.5.2. Em seguida, o adsorvente foi separado da solução, seguindo os procedimentos descritos no item 3.5.1. A concentração do metal foi determinada por FAAS. Os dados obtidos foram avaliados pela isoterma de Freundlich e Langmuir. A solução controle foi preparada sem o material adsorvente.

### **3.5.4 Soluções mistas**

Avaliou-se a capacidade adsorptiva do AGMG em soluções mistas contendo cobre, zinco e níquel, preparadas em água destilada, água do mar e água do rio. Esses testes foram realizados em frascos âmbar utilizando 10,0 mL da solução mista, com concentração inicial de 50,0 mg L<sup>-1</sup> e 100 mg do AGMG, sendo conduzidos sob agitação constante de 150 rpm por 60 min (tempo de equilíbrio) à 25±0,2° C, em pH 4. Em seguida o adsorvente foi separado da solução, seguindo os procedimentos descritos no item 3.5.1. A concentração do metal foi determinada por FAAS. A solução controle foi preparada sem o material adsorvente, e os experimentos foram realizados em duplicata. As medidas foram realizadas no Laboratório Multiusuário de Química II, no departamento de Química-UFS.

### 3.5.5 Ciclos de adsorção

Avaliou-se a capacidade de reutilização do AGMG sem o processo de dessorção. Para isso, utilizou-se uma solução mista de concentração inicial de  $50,0 \text{ mg L}^{-1}$  de cobre, zinco e níquel em água do rio. Esses testes foram realizados em frascos âmbar utilizando  $10,0 \text{ mL}$  da solução mista e  $100 \text{ mg}$  do AGMG, sendo conduzidos sob agitação constante de  $150 \text{ rpm}$  por  $60 \text{ min}$ , à  $25 \pm 0,2^\circ \text{ C}$ , em  $\text{pH } 4$ . Em seguida, o material adsorvente foi separado da solução com aproximação de um ímã de neodímio, depois foi levado à estufa a  $30^\circ \text{C}$ , e após está totalmente seco, foi reinserido em um novo ciclo de adsorção. Esse procedimento foi realizado em 4 ciclos de adsorção.

### 3.5.6 Aplicação catalítica

Para verificar a atividade catalítica do resíduo do adsorvente, ele foi utilizado na redução catalítica do 4-nitrofenol, seguindo o procedimento descrito por Cruz *et al.* [19]. Adicionou-se  $30 \text{ }\mu\text{L}$  de solução aquosa de 4-nitrofenol  $0,036 \text{ mol L}^{-1}$  em  $5,0 \text{ mL}$  de solução aquosa de  $\text{NaBH}_4$   $3,2 \text{ mol L}^{-1}$ . Em seguida,  $10,0 \text{ mg}$  do resíduo de AGMG, resultante da etapa de reutilização, descrita no item 3.5.5, denominada ciclos de adsorção, foi adicionado e agitado continuamente à temperatura ambiente. A coloração amarela escuro da solução foi desaparecendo gradativamente, demonstrando a redução do 4-nitrofenol. Após o desaparecimento completo da coloração da solução, o catalisador foi separado da solução por ação de um campo magnético externo (ímã de neodímio), lavado com água deionizada, seco e reutilizado por 10 ciclos sucessivos. A taxa de conversão do 4-nitrofenol a 4-aminofenol foi acompanhada por espectrofotometria UV-Vis (Shimadzu UV-1800) medindo a absorção no intervalo de  $200$  a  $500 \text{ nm}$ , e calculada pela equação 3, em que  $A_0$  é absorbância no tempo ( $t_0$ ), antes da adição do catalisador, e  $A_t$  no tempo de equilíbrio [19].

$$\% = \frac{(A_0 - A_t)}{A_0} \times 100 \quad (3)$$

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. CARACTERIZAÇÕES DAS AMOSTRAS

#### 4.1.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

A Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho foi aplicada para auxiliar na caracterização química dos adsorventes com a identificação dos grupos funcionais presentes na superfície. A *Figura 3* mostra os espectros de infravermelho dos adsorventes aguapé *in natura* (AGIN), híbrido magnético (AGMG) e o biocarvão (BIO).

No espectro do AGIN pode-se observar uma banda larga na região de  $3440\text{ cm}^{-1}$  atribuída ao estiramento de grupos OH ligados intermolecularmente, podendo ser provenientes de álcoois, fenóis e água adsorvida [97]. A banda observada em  $1654\text{ cm}^{-1}$  é atribuída ao estiramento C=C de grupos aromáticos presentes na lignina [98]. Enquanto, a banda na região de  $1506\text{ cm}^{-1}$  refere-se ao alongamento da ligação C-O e a banda em  $929\text{ cm}^{-1}$  está relacionada com os desdobramentos da ligação C-H da lignina, hemicelulose e celulose, presente na composição de biomassas lignocelulósicas, como o aguapé [59]. Segundo Feng *et al.* [59] o aguapé possui em sua composição química, celulose, lignina e proteínas, que possuem grupos funcionais como hidroxilas e carbonilas que atuam como sítios de adsorção para íons metálicos [99]. Assim, esses dados evidenciam possível potencial da biomassa aguapé como adsorvente.

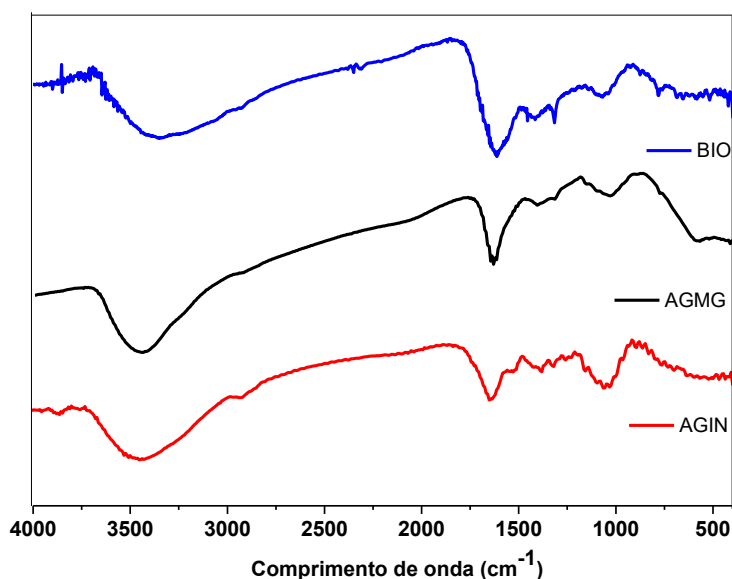
No espectro do biocarvão (BIO) também apresenta uma banda em  $3400\text{ cm}^{-1}$  referente ao estiramento de OH, em  $1623\text{ cm}^{-1}$ , atribuída ao estiramento da ligação C=C de grupos aromáticos. Em  $1068\text{ cm}^{-1}$  a banda está associada ao estiramento de C-O de polissacarídeos, os quais associados à presença de grupos hidroxilas pode indicar a presença de resíduos de celulose, lignina e hemicelulose [15]. A banda em  $790\text{ cm}^{-1}$  é associada a deformações fora do plano da ligação C-H de aromáticos. Assim, conclui-se que apesar do tratamento térmico, o biocarvão manteve os principais grupos funcionais da biomassa *in natura*, ou seja, a temperatura de pirólise não foi suficiente para degradar as referidas estruturas.

No espectro do AGMG, ver *Figura 3*, observa-se as mesmas bandas identificadas no espectro da biomassa *in natura* e novas bandas, referentes à ferrita de cobalto. Segundo Avazpour *et al.* [88] e Mehrabi e Dil [22] a presença da banda na região de 500-600  $\text{cm}^{-1}$  evidencia que os íons ferro encontram-se ligados ao oxigênio formando uma estrutura tetraédrica. Já a banda em 590  $\text{cm}^{-1}$  refere-se ao estiramento da ligação Fe-O da ferrita de cobalto ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ). Portanto, o espectro do híbrido apresenta bandas características da biomassa e da ferrita, confirmando a eficiência da síntese na obtenção do híbrido.

Diferenciando de outras sínteses que utilizam solventes orgânicos, os quais são caros e tóxicos, e tratamento térmico em altas temperaturas, dificultando a produção em escala industrial [90,100], a rota proposta no presente trabalho utiliza água destilada como único solvente e a biomassa *in natura* para compor a fase orgânica do híbrido, além de não empregar tratamento térmico.

Tan *et al.* [101] produziram um híbrido magnético de ferrita de cobalto e nanotubos de carbono, com síntese solvotérmica usando solvente etileno glicol e aquecimento em autoclave a 180° C, durante 24h, para obtenção do produto final. Reddy e Lee [102] produziram um biochar magnético utilizando casca de pinheiro em pó usando uma rota de síntese que exige a calcinação do material a 950°C durante 2h, para a obtenção do produto desejado. Culita *et al.* [89] sintetizaram ferrita de cobalto usando o surfactante brometo de cetilmetilamônio (CTAB) que é tóxico, e calcinação a 400°C.

**Figura 3** - Espectro de absorção na região de infravermelho dos adsorventes: AGIN, AGMG e BIO.



#### 4.1.2 Adsorção de Nitrogênio

Os dados de área superficial dos adsorventes foram obtidos por meio da adsorção de nitrogênio. A área superficial foi calculada pelo método desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller (BET), que se baseia na adsorção física de moléculas de um gás na superfície externa e interna do material poroso. Este material é rodeado por um gás em equilíbrio a certa temperatura,  $T$ , e uma pressão relativa,  $P/P_0$ , e adsorve fisicamente uma determinada quantidade de gás. A quantidade de gás adsorvido pelo material depende da sua pressão de vapor relativa e é proporcional à superfície interna e externa do material [103, 104].

A *Tabela 2* apresenta os dados da área superficial dos materiais AGIN, BIO e AGMG. Pode-se notar que os três materiais apresentaram uma elevada área superficial, sendo o biocarvão o que apresentou maior área superficial em relação a biomassa *in natura* (AGIN). Segundo Wang *et al.* [12] a alta temperatura de pirólise aumenta a área superficial do biocarvão, devido ao

aumento da temperatura provocar a liberação de substâncias voláteis, decomposição da celulose e hemicelulose, a qual pode quebrar a estrutura e aumentar a porosidade e área superficial do biocarvão.

Para Li *et al.* [13] a área superficial é umas das principais propriedades físicas que influenciam à adsorção de metais. Zho *et al.* [105] sintetizaram nanopartículas magnéticas para adsorção de chumbo (II) em solução aquosa, os resultados obtidos mostram que os materiais de maiores áreas superficiais foram os que tiveram maior capacidade adsorptiva. Trakal *et al.* [91] utilizaram biocarvão magnético para a remoção de Cd(II) e Pb(II) e observaram que o aumento da área superficial do biocarvão provocou uma maior remoção dos referidos íons metálicos, confirmando a influência da área superficial na adsorção de metais.

A área superficial do biocarvão da aguapé quando comparado a outros biocarvões, encontrados na literatura, produzidos na mesma temperatura, apresentou uma maior área superficial. Wang *et al.* [12] produziram biocarvões de palha de milho em temperaturas de 300, 450, 600 °C e determinaram a área de 1,00, 4,00 e 70,00 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, respectivamente. Li *et al.* [106] produziram biocarvões de bagaço de coco, a temperatura de 400°C, com área superficial de 130 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>.

O híbrido magnético (AGMG) também apresentou elevada área superficial (101,4 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) em comparação com o AGIN (93,5 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>), mas merece destaque o potencial da síntese do híbrido na formação de um novo material, com características superiores aos seus precursores [20], evidenciando o potencial tecnológico do AGMG como adsorvente, já que a área superficial é uma das principais propriedades que influenciam no processo de adsorção de metais [107].

Segundo Ma *et al.* [18], Saleh *et al.* [92] e Thines *et al.* [93] o aumento da área superficial dos híbridos magnéticos quando comparado ao material *in natura* resulta da presença de espécies de Fe, por exemplo FeO(OH) ou Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> que podem atuar como catalisadores na formação dos poros, favorecendo o aumento da área superficial.

**Tabela 2 – Área superficial dos adsorventes AGIN, BIO e AGMG.**

<b>Adsorventes</b>	<b>Área Superficial (m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>)</b>
AGIN	93,5
BIO	135,8
AGMG	101,4

## **4.2 ENSAIOS DE REMOÇÃO**

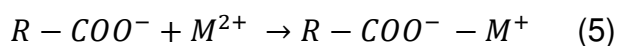
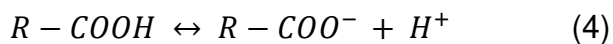
### **4.2.1 Ensaios da influência do pH**

O pH é o parâmetro que mais influencia a capacidade de adsorção na remediação de íons metálicos, por afetar significativamente as propriedades da superfície dos adsorventes e a especiação dos íons metálicos [10, 108, 109].

Os espectros de FTIR evidenciam bandas referentes a grupos hidroxilas e carboxilatos presentes em todos os adsorventes, que no pH 4 encontram-se desprotonados (RCOO<sup>-</sup>) [16]. Logo, a maioria dos sítios dos adsorventes encontram-se livres para interagir com os íons metálicos que encontram-se predominante na forma catiônica. Desta forma a adsorção aumenta significativamente, uma vez que os sítios ativos ficam disponíveis para interagir com os íons metálicos [109].

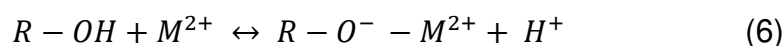
Diversos trabalhos na literatura descrevem a adsorção de metais com adsorventes derivados de biomassa, esses definem dois mecanismos de adsorção, a troca iônica e interação eletrostática, ambos fortemente afetados pelo pH do meio [10, 110, 111, 112]. Esses mecanismos geralmente, ocorrem simultaneamente [116].

Quando o pH da solução é maior que 4, os grupos carboxilatos superficiais encontram-se desprotonados, carregados negativamente, assim o oxigênio pode ligar-se aos íons metálicos presentes da solução, resultando na formação de complexo carboxilato (COO-M<sup>+</sup>), como descrito nas equações 4-5 [108, 112].



Onde R representa a superfície do adsorvente com grupos carboxilatos e  $M^{2+}$  o cátion metálico. Esse mecanismo também pode ser explicado pela teoria de ácidos e bases de Lewis, onde o íon metálico comporta-se como um ácido, aceitor de elétrons e o grupo carboxilato, desprotonado, seria a base de Lewis, doador de elétrons [25].

A elevação do pH da solução permite adsorção dos metais pelo mecanismo de troca iônica [110, 114, 115]. Neste mecanismo, o pH deve estar abaixo da faixa limite da solubilidade do metal e, alto o suficiente para diminuir a competição de prótons pelos sítios de adsorção [10]. O aumento do pH da solução promove a diminuição da concentração de  $H^+$  do meio, e permite que os íons metálicos com carga positiva sejam atraídos pelos grupos hidroxilas dos adsorventes, permitindo a troca dos íons em quantidades equivalentes [10, 25, 112]. O mecanismo ocorre como descrito nas equações 6-7, onde R representa a superfície do adsorvente e  $M^{2+}$  o cátion metálico.



Em pH muito ácido,  $pH < 4$ , a superfície dos adsorventes torna-se carregada positivamente, em razão da alta concentração de íons  $H^+$  na solução, o que favorece a protonação dos sítios de adsorção diminuindo a adsorção dos íons metálicos catiônicos, em razão das repulsões eletrostáticas. O aumento da concentração de íons  $H^+$  na solução provoca uma competição deles com os íons metálicos pelos sítios de adsorção [10, 109, 116]. Esse comportamento foi observado no estudo de pH para todos os adsorventes. A adsorção foi mínima para todos os metais estudados nos experimentos com  $pH < 4$ .



Enquanto, que o mecanismo de adsorção da fase inorgânica (ferrita de cobalto) do híbrido, presente no adsorvente AGMG, pode ser descrita por dois mecanismos, o primeiro é resultante da interação eletrostática, devido os átomos de oxigênio na superfície dos óxidos de ferro poderem ser polarizados sob vários valores de pH, particularmente, quando o pH é básico, a superfície dos óxidos de ferro possui cargas negativas, atraindo poluentes carregados positivamente, ver *equações 8-10* [117, 118]. O segundo consiste na troca iônica quando há cargas negativas sobre a superfície de óxido de ferro,  $\text{pH} > 4$ , e isso ocorre com a liberação de  $\text{Fe}^{+3}$  para a solução. Porém, não foi constatado concentrações significativas de íons ferro na solução, podendo-se inferir que o mecanismo de adsorção da fase inorgânica consiste na atração eletrostática, ver *equações (8-10)* [117, 118].



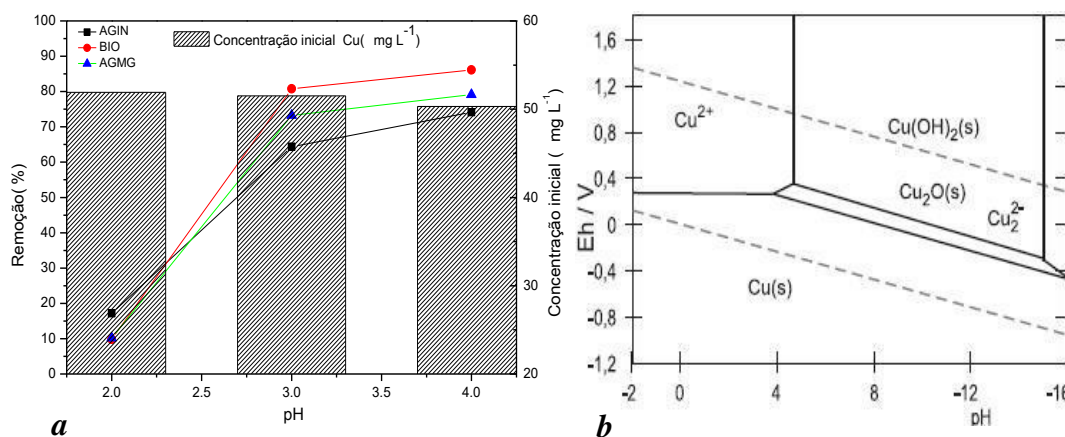
Além da disponibilidade dos grupos superficiais, a área superficial influencia na capacidade adsortiva dos adsorventes. O aumento da área superficial permite uma maior adsorção dos íons metálicos que podem ser retidos pelos poros do adsorvente.

Os adsorventes que possuem elevada área superficial apresentam um número maior de sítios de adsorção disponíveis para interagir com íons metálicos, possuindo elevada capacidade adsortiva [13, 108, 119]. De acordo com os dados de área superficial (*Tabela 2*), espera-se que a adsorção siga a seguinte ordem crescente  $\text{AGIN} < \text{AGMG} < \text{BIO}$ , para todos os metais estudados, a qual foi observada experimentalmente neste trabalho.

A especiação do metal também é afetada pelo pH da solução, variando a concentração inicial e a espécie metálica da solução, com formação de hidróxidos metálicos de baixa solubilidade. A *Figura 4a* apresenta o estudo de pH do cobre, o qual foi realizado apenas para três valores de pH, porque acima de 4 ocorre a precipitação do metal na forma de hidróxido de cobre,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ,

como mostrado no diagrama de Pourbaix, *Figura 4b*, ocasionando a redução da concentração de íons de cobre, comprometendo o estudo de sua adsorção. Segundo Feng *et al.* [59] em valores de pH mais elevados a solubilidade dos complexos metálicos diminuem e ocorrem a precipitação. Assim, o estudo não foi realizado com valor acima de 4, já que a redução na concentração do cobre nessas condições estaria associada não apenas aos efeitos de adsorção, mas também ao processo de precipitação do metal.

**Figura 4** - a) Porcentagem de remoção e concentração inicial de cobre em função do pH para os três adsorventes; b) Diagrama do potencial de redução do cobre. Condições: concentração inicial  $50,0 \text{ mg L}^{-1}$ , 100 mg do adsorvente, 10,0 mL da solução do metal em diferentes valores de pH, a  $25^\circ\text{C}$  e sob agitação mecânica=150 rpm/1h.



Ainda na *Figura 4a*, pode-se observar que a maior percentagem de remoção para os íons cobre para os adsorventes AGIN, BIO, AGMG, foram 74,2, 86,1 e 79,1% ( $3,73, 5,90, 4,07 \text{ mg g}^{-1}$ ), respectivamente, no pH 4, evidenciando a afinidade dos adsorventes com os íons cobre. Os resultados estão de acordo com os dois mecanismos de adsorção descritos anteriormente (ver *Equações 4-7*), os quais ocorrem neste pH, a troca iônica e a atração eletrostática. No referido valor de pH, os íons cobre encontram-se na forma de  $\text{Cu}^{+2}$  (*Figura 4b*).

Resultado similar foi reportado por Sabela *et al.* [120] que estudaram a remoção de cobre por carvão ativado derivado de resíduos vegetais, e constataram que a maior capacidade de adsorção foi obtida em pH 4 e em valores maiores ocorriam a precipitação do metal, na forma de hidróxido.

Mustafa *et al.* [121] avaliaram a capacidade adsortiva do biocompósito derivado das sementes de *Eriobotrya japonica* na remediação do cobre, e observaram que o aumento do pH da solução permitiu a desprotonação de grupos funcionais, como ácidos carboxílicos, deixando a superfície carregada negativamente. Com isso, foi favorecida a interação eletrostática com o metal, e consequentemente, aumentou sua adsorção.

Os adsorventes AGMG (79,1%) e BIO (86,1%) apresentaram maiores valores de capacidade adsortiva para o cobre, seguindo a ordem crescente relatada anteriormente, AGIN<AGMG<BIO, associada à maior área superficial desses materiais (*Tabela 2*).

Para AGMG além da sua elevada área superficial, a presença de óxido de ferro na composição da fase inorgânica do adsorventes sugere-se o aumento da adsorção pelo mecanismo de atração eletrostática, explicado anteriormente pelas equações (8-10), que favoreceu a atração pelos íons cobre disponíveis na solução, potencializando a capacidade adsortiva do material quando comparado ao aguapé *in natura*.

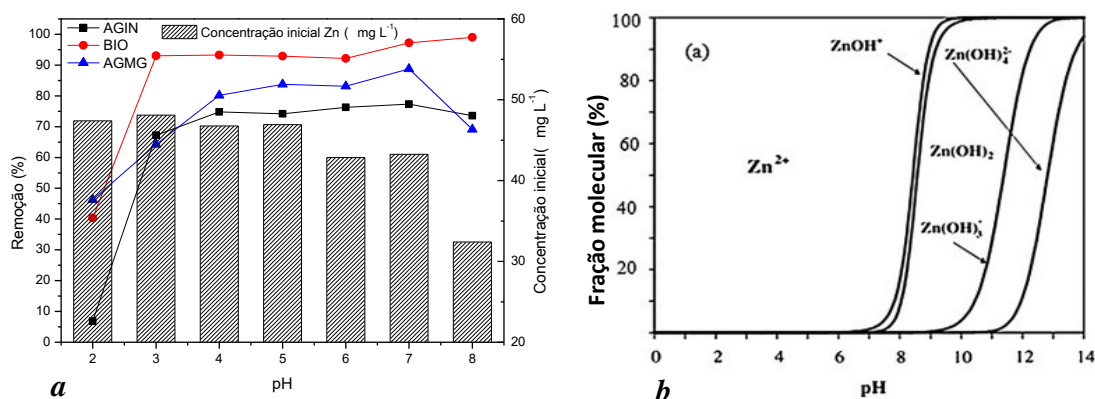
A *Figura 5a* apresenta o estudo de pH para zinco. Observa-se que a maior percentagem de remoção para todos os adsorventes ocorreu entre os valores de pH 4-5. Resultado de grande relevância prática, por facilitar a aplicação dos referidos adsorventes em situação real, como tratamento de efluentes industriais.

Para soluções de zinco, com pH superior a 5, (*Figura 5a*), a concentração inicial do metal diminui. Esse comportamento pode ser explicado pelo gráfico de especiação do zinco, *Figura 5b*, que mostra às diferentes espécies de zinco em solução aquosa em função da variação do pH do meio [122]. Nota-se que a partir de pH 6 ocorre a formação de  $[Zn(OH)_2]$ , o qual possui baixa solubilidade e precipita em solução, e consequentemente a concentração de íons zinco ( $Zn^{+2}$ ) decresce na solução. Assim, os dados de

remoção em  $\text{pH} > 5$  para o zinco não são exatos em relação a eficiência dos adsorventes, já que o decréscimo na concentração do metal também está associado à precipitação do mesmo [122].

Os dados da *Figura 5a* mostram que em  $\text{pH} < 3$  a capacidade de adsorção do zinco é muito baixa, uma vez que há uma grande quantidade de íons hidrogênio disponíveis competindo com os íons metálicos pelos sítios ativos da superfície dos adsorventes [11, 115].

**Figura 5** - a) Porcentagem de remoção e concentração inicial de zinco em função do pH para os três adsorventes. Condições: Concentração inicial  $50,0 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $100 \text{ mg}$  do adsorvente,  $10,0 \text{ mL}$  da solução do metal em diferentes valores de pH, a  $25^\circ\text{C}$  e sob agitação mecânica  $150 \text{ rpm/1h}$ ; b) Diagrama de especiação do zinco em função do pH. Fonte: Malamis e Katsou (2013) [122].



Para o zinco as maiores porcentagens de remoção pelos adsorventes AGIN, BIO e AGMG foram 73,7, 92,8 80,2% ( $3,48$ ,  $4,25$  e  $3,84 \text{ mg g}^{-1}$ ) respectivamente, entre o pH 4-5. Nesta faixa de pH a competição dos íons  $\text{H}^+$  com o cátion  $\text{Zn}^{2+}$  diminui e a carga superficial do adsorvente torna-se negativa devido a desprotonação dos grupos funcionais, permitindo que ocorra adsorção por atração eletrostática e troca iônica, como mostrado nas equações 3-6, discutidas anteriormente [10].

Esse comportamento foi relatado por Afroze *et al.* [115] na remoção de  $\text{Zn}^{2+}$  utilizando cascas de eucalipto pura e tratada quimicamente. Eles obtiveram maiores remoções em pH 5, além de afirmarem que o mecanismo de adsorção ocorreu pela troca iônica e atração eletrostática. Chen *et al.* [123]

utilizaram diferentes biocarvões derivados de palha de milho e madeira para a remoção de cobre e zinco de água, e obtiveram maior remoção de zinco em pH 5.

O estudo do pH para o zinco obedeceu a ordem crescente de adsorção em função da área superficial,  $AGIN < AGMG < BIO$ , relatada anteriormente, demonstrando a influência da área superficial na adsorção de íons metálicos. Materiais adsorventes com área superficial elevada possuem estruturas porosas, que permitem uma retenção dos íons metálicos, consequentemente, aumenta a capacidade de adsorção [13, 108, 124].

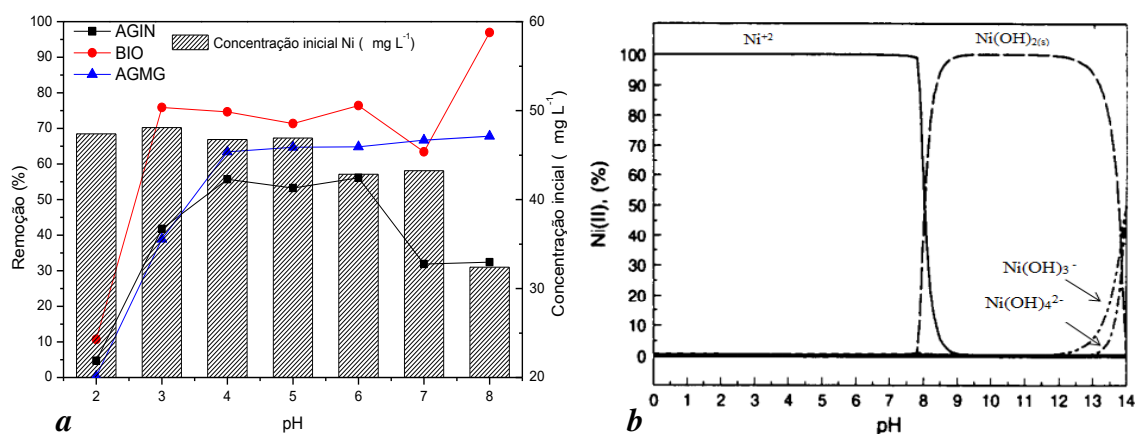
Para o AGMG além da sua elevada área superficial, a adsorção de zinco é favorecida pela fase inorgânica (ferrita de cobalto), já que a presença de óxido ferro, na composição do adsorvente, permite a adsorção por atração eletrostática, como explicado anteriormente pelas reações (8-10) [117, 118]. Este comportamento foi relatado por Han *et al.* [125] na remoção de Cr (VI) por biocarvão magnético, onde constataram que a adsorção por óxido de ferro era puramente por atrações eletrostáticas e que a presença da fase inorgânica no material aumentava a capacidade adsorptiva do biocarvão magnético.

Para o estudo do pH do níquel, apresentado na *Figura 6a*, observa-se que a maior percentagem de remoção para todos os adsorventes ocorreu entre os valores de pH 4-5, também observou-se uma diminuição significativa na concentração inicial do metal em  $pH > 7$ , fenômeno associado a formação do hidróxido de níquel  $Ni(OH)_2$ , como é mostrado no diagrama de especiação, *Figura 6b*, [126]. Logo, os resultados de remoção em  $pH > 7$  não são confiáveis por causa do efeito da precipitação do metal.

O maior percentual de remoção de níquel ocorreu na faixa de pH 4-5: 55,7 63,4 74,6% (2,56, 3,31, 3,43  $mg\ g^{-1}$ ) para o AGIN, AGMG e BIO, respectivamente. Esse resultado está de acordo com a discussão do mecanismo de adsorção nesta faixa de pH, apresentados nas *equações 4-7*, onde os grupos superficiais encontram-se desprotonados, deixando a superfície do adsorvente com carga negativa, que permite ligação com os íons de níquel, por atração eletrostática ou troca iônica [108, 112].

Thevannan *et al.* [127] obtiveram máxima remoção de íons de níquel em pH 4 utilizando palhas de cevada. Alomá *et al.* [128] obtiveram maior remoção de íons níquel utilizando bagaço de cana em pH 5. Segundo Liu *et al.* [129] a eficiência na remoção de níquel deve estar associada à presença de grupos oxigenados na superfície dos adsorventes, pelos mecanismos de troca iônica e atração eletrostática.

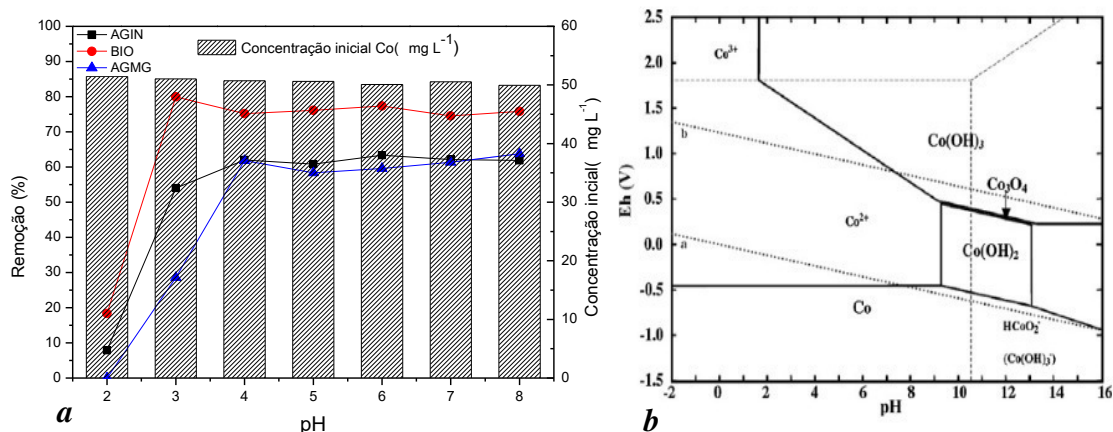
**Figura 6** - a) Porcentagem de remoção e concentração inicial de níquel em função do pH para os três adsorventes. Condições: concentração inicial 50,0 mg L<sup>-1</sup>, 100 mg do adsorvente, 10,0 mL da solução do metal em diferentes valores de pH, a 25°C e sob agitação mecânica 150 rpm/1h; b) Diagrama de especiação do níquel em função do pH em solução aquosa. Fonte: Ji e Cooper (1996) [126].



Ainda, no estudo de pH para o níquel (*Figura 6a*), os adsorventes AGMG e BIO apresentaram maiores porcentagens de remoção 63,4 74,6% respectivamente, seguindo a ordem de adsorção de acordo com a área superficial (AGIN<AGMG<BIO), já relatada anteriormente, e similar à obtida para cobre e zinco. A elevada área superficial desses materiais proporciona uma maior capacidade adsortiva, pela maior disponibilidade de grupos superficiais [13, 124]. No caso do híbrido, AGMG, a fase inorgânica formada tem influência na adsorção dos metais, porque a presença de óxido de ferro na faixa de pH 4-5 passa a apresentar cargas negativas permitindo uma atração eletrostática com os íons metálicos, como mostrado anteriormente nas equações 8-10 [15, 16, 125].

No estudo do pH para o cobalto, *Figura 7a*, observa-se que a concentração inicial da solução do metal manteve-se constante em todos os valores de pH estudados. A formação de hidróxido de cobalto ocorre para pH superior a 8, como é mostrado na *Figura 7b* [130]. A elevação do pH da solução, aumentou a percentagem de remoção dos íons cobalto para todos os adsorventes, mantendo-se constante a partir de pH 4, sem variação significativa até pH 8.

**Figura 7** - a) Porcentagem de remoção e concentração inicial de cobalto em função do pH para os três adsorventes. Condições: concentração inicial 50,0 mg L<sup>-1</sup>, 100 mg do adsorvente, 10,0 mL da solução do metal em diferentes valores de pH, a 25°C e sob agitação mecânica 150 rpm/1h; b) Diagrama de potencial de redução do cobalto em função do pH. Fonte: Garcia *et al.* (2008) [130].



Assim, o cobalto apresentou máxima capacidade adsortiva na faixa de pH 4-5 com valores 62,2 61,3, 75,2% (3,54, 3,52, 3,93 mg g<sup>-1</sup>) para o AGIN, AGMG e BIO, respectivamente. O aumento do pH da solução para pH>3 ocasionou uma diminuição da competitividade dos íons H<sup>+</sup> pelos sítios de adsorção, também ocorreu a desprotonação dos grupos superficiais, como os carboxilatos, deixando a superfície carregada negativamente [10, 16, 109, 116]. A disponibilidade dos grupos superficiais com carga negativa permite que a adsorção dos íons cobalto ocorra pelos mecanismos de troca iônica e atração eletrostática, como mostrado nas Equações 4-7 [108, 113].

Kyzas *et al.* [7] estudaram a adsorção de cobalto por biocarvão derivado das cascas de batata e afirmaram que a adsorção ocorre pelo mecanismo de

atração eletrostática com grupos carboxílicos, em  $\text{pH} > 4$ . Vilvanthan e Shanthakumar [131] utilizaram flores da espécie *Chrysanthemum indicum* e seu biocarvão, na adsorção de cobalto em solução aquosa, e obtiveram maiores remoções em  $\text{pH} = 5$ . Concluíram que o aumento do  $\text{pH}$  da solução permitiu a adsorção pelos sítios superficiais desprotonados.

Ainda no estudo do  $\text{pH}$  para o cobalto, destaca-se a influência da área superficial na capacidade de adsorção dos materiais. O BIO apresentou maior capacidade adsortiva, 75,2% ( $3,93 \text{ mg g}^{-1}$ ), o aumento da capacidade adsortiva pode estar relacionado com sua elevada área superficial, *Tabela 2*. Este comportamento obedeceu à ordem crescente de adsorção em função da área superficial dos adsorventes ( $\text{AGIN} < \text{AGMG} < \text{BIO}$ ), discutida anteriormente.

Conclui-se assim que a capacidade adsortiva dos adsorventes depende da protonação dos grupos funcionais na superfície, da especiação do metal na solução e da área superficial dos adsorventes. Também, pode-se inferir que a adsorção de todos os metais estudados pode ser descrita por dois mecanismos de adsorção: troca iônica e atração eletrostática, os quais podem ocorrer simultaneamente ou de forma predominante. Além disso, destaca-se a alta eficiência dos adsorventes AGMG e BIO na adsorção de metais, os quais apresentaram maiores capacidades adsortivas para todos os metais estudados, nos valores de  $\text{pH}$  4 e 5. Esses resultados evidenciam o potencial tecnológico dos adsorventes estudados no tratamento de águas residuárias contaminadas com metais.

#### **4.2.2 Ensaios cinéticos**

A cinética de adsorção determina a velocidade que o adsorbato é transferido para a superfície do adsorvente, avaliando a eficiência do processo. Também permite compreender os possíveis mecanismos envolvidos na adsorção [56, 132].

O estudo cinético foi realizado para os adsorventes AGIN, BIO e AGMG, ajustando o  $\text{pH}$  da solução inicial na faixa de 4-5 para todos os metais, em soluções individuais.



A *Figura 8* apresenta a capacidade de adsorção ( $q_{ads}$ ) em função do tempo para o adsorvente AGIN. Observa-se que a capacidade adsorptiva para todos os metais em estudo aumenta rapidamente nos primeiros 30 minutos, o que pode estar associado à grande concentração de sítios ativos disponíveis inicialmente [109], depois a velocidade diminui até atingir o equilíbrio. O estudo cinético demonstrou que nos primeiros 5 minutos o AGIN apresenta uma capacidade de remoção superior a 50% para todos os metais (*Figura 8*), evidenciando o grande potencial desse material, na remediação de metais, porque quanto mais rápido os poluentes forem retirados do meio ambiente, menores os danos ambientais.

No tempo de equilíbrio a capacidade adsorptiva variou de 57,4-76,6%, ou seja, a capacidade adsorptiva do AGIN é fortemente influenciada pelas espécies metálicas em estudo, podendo ser estabelecida a seguinte ordem crescente de adsorção: Níquel<Cobalto<Cobre<Zinco. A diferença da capacidade de adsorção dos metais pelo AGIN pode ser explicada pela diferença dos raios iônicos dos metais, com base na teoria de troca iônica e pelas interações dos ácidos-bases duros e moles [133, 134].

De acordo com a teoria de troca iônica, o íon de maior raio terá uma maior afinidade com a superfície do adsorvente, e assim tem preferência na retenção [134, 135]. Hossian *et al.* [135] afirmam em seu trabalho de biossorção de metais utilizando resíduos de repolho, que a capacidade adsorptiva máxima foi obtida para os metais que possuem raios iônicos maiores. Chiban *et al.* [135] relatam que a diferença na remoção de íons metálicos em soluções individuais ou mistas, podem ser explicadas em termos da diferença do tamanho dos raios iônicos dos metais estudados, onde a taxa de remoção foi obtida para o metal de maior raio iônico.

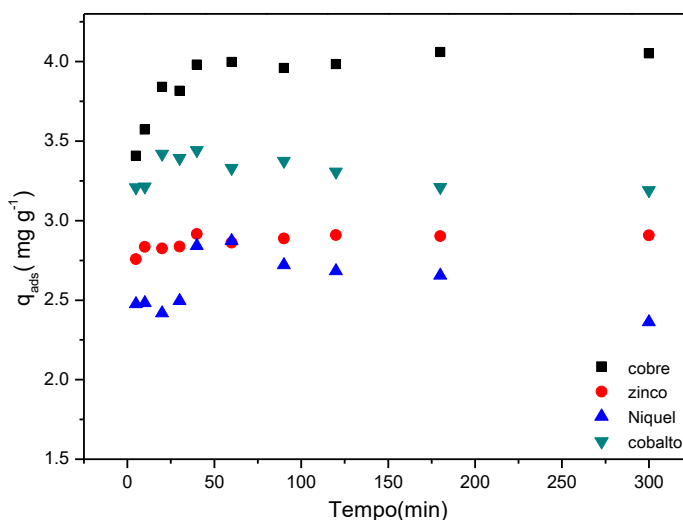
Os raios iônicos para os íons metálicos são: cobre 0,73 Å, zinco 0,74 Å, níquel 0,69 Å, e cobalto 0,65 Å [34], no presente trabalho a sequência da máxima adsorção pelo AGIN em ordem crescente foi níquel<cobalto<cobre<zinco, e obedece a ordem crescente do raio iônico. Este comportamento também é relatado em vários outros estudos da literatura [133-136].

Outro fator que também influencia na preferência do adsorvente por um determinado metal é a interação ácidos-bases duros e moles. A teoria de Pearson fornece uma ordem de reatividade dos metais de acordo com sua preferência ao se ligar a grupos orgânicos [137]. É baseada na teoria de Lewis, que define um ácido como acceptor de elétrons e base doador de elétrons, o conceito de ácidos-bases duros e moles afirma que um ácido duro tem preferência a se ligar a uma base dura, enquanto um ácido mole prefere uma base mole [138].

Como mostrado nos dados de FTIR, os principais grupos funcionais presentes na superfície do AGIN, hidroxilas e grupos carboxilatos, são bases duras, enquanto as espécies metálicas, como, Zn(II), o Cu(II), o Ni(II) e o Co(II) são considerados ácidos limítrofes, pela classificação de Pearson, e podem se ligar a bases duras e moles [137, 138].

Na remoção utilizando o AGIN, o níquel teve o menor valor de remoção (57,4%) quando comparado aos outros metais estudados. O comportamento já era esperado devido sua menor acidez, que diminui sua interação com a superfície do AGIN, e ainda seu raio iônico [133, 135, 139]. Assim pode-se concluir que o fator que explica a sequência da capacidade máxima de adsorção pelo AGIN é o raio iônico das espécies metálicas e teoria de Pearson.

**Figura 8** - Eficiência da adsorção de cobre, zinco, níquel e cobalto, em relação ao tempo pelo adsorvente AGIN, expressa pela capacidade de adsorção ( $q_{ads}$ ). Condições: soluções individuais, Cobre  $C_i = 60,09 \text{ mg L}^{-1}$  pH= 4,0; Zinco  $C_i = 48,15 \text{ mg L}^{-1}$  pH= 4,0-5,0; Níquel  $C_i = 50,03 \text{ mg L}^{-1}$  pH= 4,0-5,0; Cobalto  $C_i = 54,61 \text{ mg L}^{-1}$  pH= 4,0-5,0. 100 mg do adsorvente, 150 rpm a 25° C.



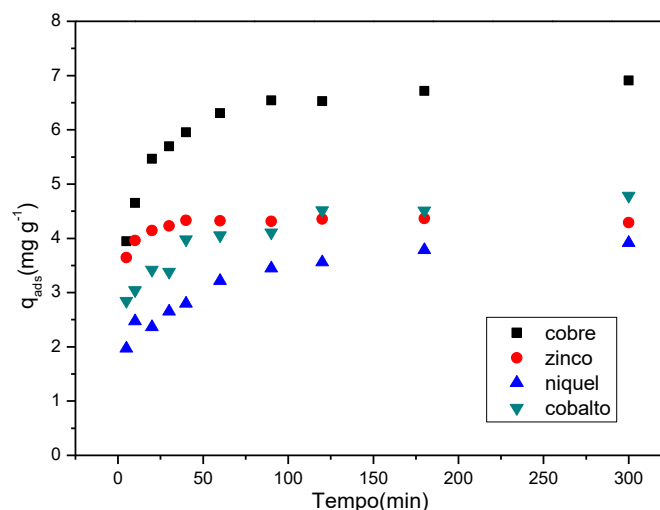
A *Figura 9* apresenta a eficiência da adsorção dos metais pelo adsorvente BIO, em soluções individuais. Nota-se nos primeiros 30 minutos uma rápida remoção para todos os metais estudados, comportamento que pode estar relacionado à grande concentração de sítios ativos disponíveis inicialmente, na superfície do adsorvente [109]. Depois a velocidade diminui até atingir o equilíbrio. O estudo cinético demonstrou que nos primeiros 5 minutos o BIO apresentou uma capacidade de remoção superior a 50% para todos os metais (*Figura 9*), destaque para o zinco que apresentou uma taxa de remoção de 80%. Uma alta remoção em um curto intervalo demonstra o potencial tecnológico do BIO, para uma aplicação real, visto que quanto menor o tempo que o poluente permanece no ambiente, menor o desequilíbrio ambiental provocado.

Ainda na *Figura 9*, observa-se que no tempo de equilíbrio a capacidade adsorptiva variou de 70-95%, assim conclui-se que a capacidade adsorptiva do BIO é influenciada pelas espécies metálicas em estudo, comportamento similar foi observado para o AGIN, podendo ser estabelecida a seguinte ordem

crescente de adsorção níquel<cobalto<cobre<zinco, a mesma definida teoricamente seguindo a teoria do raio iônico e teoria de Pearson.

Ainda na *Figura 9* observa-se que o cobre e o zinco tiveram maiores remoções, no tempo de equilíbrio, de 90 e 95%, respectivamente. A preferência por esses metais pode estar relacionada aos seus maiores raios iônicos (raio iônico Cu 0,73 e Zn 0,74 Å) e maiores valores de acidez [34]. De acordo com a teoria de troca iônica, átomos com maior raio iônico tem preferência na retenção [134]. Comportamento similar foi obtido por Park *et al.* [36] utilizando biocarvão derivado de folhas de gergelim para remoção de Cu, Zn, Cd e Pb em água, onde obtiveram a sequência de adsorção máxima de acordo com o maior raio iônico das espécies metálicas. Mohan *et al.* [140] aplicaram casca de madeira e seu biocarvão magnético na remoção de chumbo e cádmio em água, e relataram que a maior adsorção de chumbo estava associada ao seu maior raio iônico (1,32 Å), quando comparado ao cádmio (1,03Å).

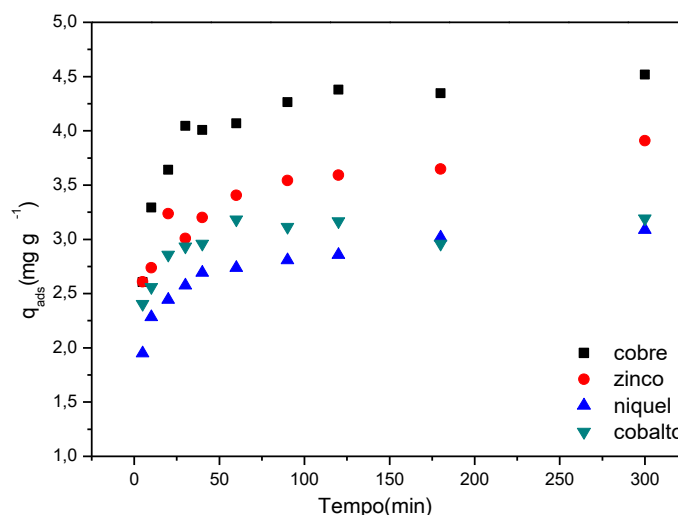
**Figura 9** - Eficiência da adsorção de cobre, zinco, níquel e cobalto, em relação ao tempo pelo adsorvente BIO, expressa pela capacidade de adsorção ( $q_{ads}$ ). Condições: soluções individuais, Cobre  $C_i = 69,49 \text{ mg L}^{-1}$  pH= 4,0; Zinco  $C_i = 45,16 \text{ mg L}^{-1}$  pH= 4,0-5,0; Níquel  $C_i = 47,69 \text{ mg L}^{-1}$  pH= 4,0-5,0; Cobalto  $C_i = 52,58 \text{ mg L}^{-1}$  pH= 4,0-5,0. 100 mg do adsorvente ,150 rpm a 25° C.



A eficiência da adsorção dos metais pelo adsorvente AGMG é apresentada na *Figura 10*. Nota-se o mesmo comportamento do AGIN e do BIO, em que há um aumento da capacidade adsorptiva nos primeiros 30 minutos

para todos os metais, depois a velocidade diminui até atingir o equilíbrio. A adsorção rápida no início do estudo pode ser atribuída a alta concentração dos sítios ativos inicialmente disponíveis para interagir com os íons metálicos [109]. Ainda, na *Figura 10* observa-se que em apenas 5 minutos o AGMG apresenta uma capacidade de remoção superior a 40% para todos os metais, com destaque para o zinco com remoção de 60%, demonstrando maior afinidade desse metal com o adsorvente.

**Figura 10** - Eficiência da adsorção de cobre, zinco, níquel e cobalto, em relação ao tempo pelo adsorvente AGMG expressa pela capacidade de adsorção ( $q_{ads}$ ). Condições: soluções individuais, Cobre  $C_i = 50,48 \text{ mg L}^{-1}$  pH= 4,0; Zinco  $C_i = 46,84 \text{ mg L}^{-1}$  pH= 4,0-5,0; Níquel  $C_i = 44,55 \text{ mg L}^{-1}$  pH= 4,0-5,0; Cobalto  $C_i = 54,81 \text{ mg L}^{-1}$  pH= 4,0-5,0. 100 mg do adsorvente, 150 rpm a 25° C.



Como no estudo do AGIN e do BIO, o AGMG também apresentou uma sequência de adsorção influenciada pelas espécies metálicas em estudo, e a capacidade máxima de adsorção no tempo de equilíbrio variou de 58-80%. Essa diferença pode estar relacionada ao tamanho do raio iônico dos íons metálicos, de acordo com a teoria de troca iônica e as interações ácidas e bases duras como explicadas anteriormente. A sequência da capacidade máxima para o AGMG foi cobalto<níquel<cobre<zinco a mesma esperada teoricamente de acordo com a teoria da troca iônica e Pearson. Observando apenas uma inversão na porcentagem de remoção do cobalto em relação ao níquel, para os demais adsorventes a menor remoção foi observada para o

níquel, mas para o AGMG foi para o cobalto com 58,0%, esse comportamento pode estar associado à fase inorgânica do híbrido que contém ferrita de cobalto. A presença do metal nessa fase pode criar uma repulsão eletrostática com os íons Co (II) presentes na solução, e como consequência a adsorção para o metal não é efetiva.

Os valores de tempo de equilíbrio, capacidade de adsorção,  $q_{ads}$ , e remoção (%) obtidos pelos adsorventes (AGIN, BIO e AGMG) estão apresentados na *Tabela 3*. Observa-se que para todos os adsorventes o equilíbrio foi atingido em curtos intervalos de tempo (40-90 min). Também destaca-se a alta eficiência do AGMG e BIO para a remoção dos metais. A eficiência da remoção em um curto intervalo de tempo demonstra o potencial tecnológico desses adsorventes para a remediação de metais em águas.

**Tabela 3** – Valores do tempo de equilíbrio ( $t_{eq}$ ), capacidade de adsorção ( $q_{ads}$ ) e remoção (%) dos metais pelos adsorventes AGMG, BIO e AGIN.

Adsorvente	Dados	Cobre	Zinco	Níquel	Cobalto
AGMG	$q_{ads}$ (mg g <sup>-1</sup> )	4,07	3,54	2,74	3,18
	$t_{eq}$ (min)	60	90	60	60
	Remoção (%)	80,6	81,6	61,5	58,0
BIO	$q_{ads}$ (mg g <sup>-1</sup> )	6,31	4,33	3,44	4,51
	$t_{eq}$ (min)	60	40	90	120
	Remoção (%)	90,8	95,9	72,2	85,9
AGIN	$q_{ads}$ (mg g <sup>-1</sup> )	4,00	2,91	2,87	3,44
	$t_{eq}$ (min)	60	40	60	40
	Remoção (%)	66,5	76,6	57,4	63,0

Comparando-se os resultados do estudo cinético do AGIN, BIO e AGMG, para remoção de cobre, níquel, zinco e cobalto, com alguns dados reportados na literatura apresentados na *Tabela 4*, é notável que os adsorventes produzidos a partir da biomassa aguapé potencializaram a capacidade adsorviva da referida biomassa, demonstrando um ótimo desempenho como adsorventes para a remoção de metais, e com capacidade de aplicação em amostras reais.

**Tabela 4** – Comparação das condições empregadas e resultados alcançados por diversos adsorventes na remoção de metais.

<b>Metal</b>	<b>Conc. Inicial (mg L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Volume (mL)</b>	<b>Massa do adsorvente (g)</b>	<b>Adsorvente</b>	<b>Tempo (min)</b>	<b>Remoção (%)</b>	<b>Ref.</b>
<b>Cu</b>	180	20	0,1	Quitosana	1440	95	Mende <i>et al.</i> [5]
<b>Ni</b>	100	100	0,5	Casca de amendoim	180	38	Abdelfattah <i>et al.</i> [6]
<b>Co</b>	200	20	0,02	Biocarvão ativado com H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> derivado da casca de batata	180	87,5	Kyzas <i>et al.</i> [7]
<b>Zn</b>	150	50	0,2	Biocarvão derivado da palha de <i>Sida Hermaphrodita</i>	1440	93	Bogusz <i>et al.</i> [8]
<b>Ni</b>	180	20	0,1	Flocos de quitosana	1440	75	Mende <i>et al.</i> [5]
<b>Zn</b>	50	10	0,1	Híbrido magnético derivado do aguapé (AGMG)	90	81,6	Este trabalho
<b>Cu</b>	50	10	0,1	AGMG	60	80,6	Este trabalho
<b>Zn</b>	50	10	0,1	Biocarvão derivado do aguapé (BIO)	40	95,9	Este trabalho
<b>Co</b>	50	10	0,1	Biocarvão derivado do aguapé (BIO)	90	85,9	Este trabalho
<b>Ni</b>	50	10	0,1	Aguapé <i>in natura</i> (AGIN)	60	57,4	Este trabalho

Para compreender a cinética de adsorção e os mecanismos envolvidos no processo, foram criados vários modelos matemáticos, que descrevem as interações envolvidas na cinética de adsorção [122, 132]. Dentre os modelos destacam-se o de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda, os quais foram aplicados para correlacionar os dados de adsorção para todos os metais.

O modelo de pseudo-primeira ordem descreve a adsorção com o princípio de que a velocidade da adsorção do adsorvato em relação ao tempo é diretamente proporcional à diferença da concentração de equilíbrio e a quantidade de adsorvato adsorvido. A forma linearizada da equação que descreve o modelo é apresentada na Equação 11 [141].

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad (11)$$

Onde  $q_t$  e  $q_e$  são as quantidades adsorvidas ( $\text{mg g}^{-1}$ ) no tempo e no equilíbrio,  $k_1$  é a constante de primeira ordem e  $t$  o tempo do estudo [139]. As constantes  $k_1$  e  $q_e$  podem ser calculadas a partir da inclinação e intersecção da reta do gráfico linear  $\log(q_e - q_t)$  *versus*  $t$ , respectivamente [132, 142].

O modelo pseudo-segunda ordem considera que a velocidade da reação depende da quantidade de adsorvato, adsorvido na superfície do adsorvente e da quantidade adsorvida no equilíbrio [143]. A equação linearizada do modelo pseudo-segunda ordem é apresentada na equação 12.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (12)$$

Onde  $q_t$  e  $q_e$  são as quantidades adsorvidas no tempo e no equilíbrio, respectivamente,  $t$  é o tempo no estudo e  $k_2$  representa uma constante cinética de segunda ordem [143]. Para determinar as constantes  $k_2$  e  $q_e$  plota-se um gráfico linear de  $t/q_t$  *versus*  $t$  como descrito na Equação 12.



A equação de pseudo-segunda ordem descreve mecanismo de adsorção como a quimissorção envolvendo forças de valência através de compartilhamento ou troca de elétrons entre o adsorvente e o adsorbato, reação de troca iônica, complexação ou quelação [122, 142].

Os valores calculados das constantes de velocidade, capacidade de adsorção e coeficientes de correlação ( $r^2$ ) para os metais são apresentados na *Tabela 5*. O modelo de pseudo-segunda ordem foi o que melhor descreveu a cinética de adsorção dos metais estudados com os três adsorventes, em função dos maiores valores de coeficientes de correlação quando comparados com os de pseudo-primeira ordem. Além disso, os valores de  $q_e$  calculados pelo modelo de pseudo-segunda ordem são coerentes com os valores de  $q_e$  experimental, significando o melhor ajuste a esse modelo. Assim, pode-se inferir que o mecanismo limitante da velocidade de remoção dos metais pelos adsorventes BIO, AGMG e AGIN é a quimissorção, uma adsorção química na qual se formam ligações químicas entre a superfície do adsorvente e o adsorbato [122, 142]. Isso vem corroborar com o discutido anteriormente, a troca iônica e/ou a atração eletrostática são os principais mecanismos que descrevem a adsorção no presente trabalho.

**Tabela 5** – Parâmetros cinéticos de adsorção de cobre, zinco, níquel e cobalto pelos materiais adsorventes.

<b>Cobre</b>							
<b>Adsor- vente</b>	Pseudo-Primeira Ordem				Pseudo-Segunda Ordem		
	$q_e^*$	$q_{calc}^{**}$ (mg.g <sup>-1</sup> )	$k_1$ (min <sup>-1</sup> )	$r^2$	$q_{calc}^{**}$ (mg.g <sup>-1</sup> )	$k_2$	$r^2$
<b>AGMG</b>	4,07	2,28	0,1075	0,7328	4,39	0,0661	0,9977
<b>AGIN</b>	3,99	1,08	0,0898	0,7924	4,06	0,0233	0,9987
<b>BIO</b>	6,31	2,84	0,4530	0,9807	6,43	0,0440	0,9992
<b>Zinco</b>							
<b>AGMG</b>	3,59	1,00	0,0310	0,9103	3,48	0,1131	0,9946
<b>AGIN</b>	2,91	0,13	0,0200	0,1877	2,85	3,0324	0,9999
<b>BIO</b>	4,33	0,88	0,0734	0,9723	4,37	0,2227	0,9999
<b>Níquel</b>							
<b>AGMG</b>	2,74	1,16	0,0753	0,9448	2,83	0,1371	0,9985
<b>AGIN</b>	2,87	0,96	0,0601	0,4007	2,82	0,1973	0,9799
<b>BIO</b>	3,44	1,72	0,0302	0,8774	3,36	0,0525	0,9785
<b>Cobalto</b>							
<b>AGMG</b>	3,18	0,85	0,0374	0,8963	3,09	0,1928	0,9961
<b>AGIN</b>	3,44	0,89	0,0822	0,4098	3,46	0,5691	0,9993
<b>BIO</b>	4,52	4,30	0,0177	0,8249	4,30	0,0524	0,9956

\* $q_e$  = experimental; \*\* $q_{calc}$  = calculado

Para aplicação em amostra real o adsorvente híbrido, AGMG, com propriedades magnéticas apresenta requisitos superiores em comparação aos demais materiais, porque soluciona um dos principais desafios da adsorção quando utiliza-se um adsorvente tradicional, em uma situação real, o qual consiste na separação do adsorvente do meio aquoso. Por apresentar propriedades magnéticas, o AGMG pode ser separado do meio por ação de um campo magnético externo, tornando o processo mais simples e rápido, não necessitando de processos de separação, como a filtração, que eleva os custos da adsorção e gera poluição secundária. Além disso, a capacidade adsortiva do material AGMG foi suficientemente alta. Ademais, o referido material é obtido por um processo simples de síntese à temperatura ambiente, tornando-o um adsorvente economicamente viável, diferentemente do

biocarvão, que exige um alto consumo energético e uma estrutura complexa para a sua produção, além da possibilidade de geração de poluentes durante a pirólise da biomassa. Assim, as próximas etapas do presente estudo serão conduzidas apenas para o adsorvente AGMG, por ter apresentado características superiores aos demais.

#### **4.2.3 Isoterma de adsorção**

As isotermas de adsorção são essenciais para a compreensão do mecanismo envolvido na adsorção, as quais avaliam a relação da concentração do adsorbato na fase sólida com a concentração do adsorbato na solução em equilíbrio, sob temperatura constante. Descrevendo o comportamento do adsorvente, prevendo sua capacidade máxima de adsorção, que permite a otimização do processo para uma aplicação em escala industrial [122]. Existem diversos modelos de isotermas que descrevem a adsorção, os mais aplicados são o de Freundlich e de Langmuir [122, 144].

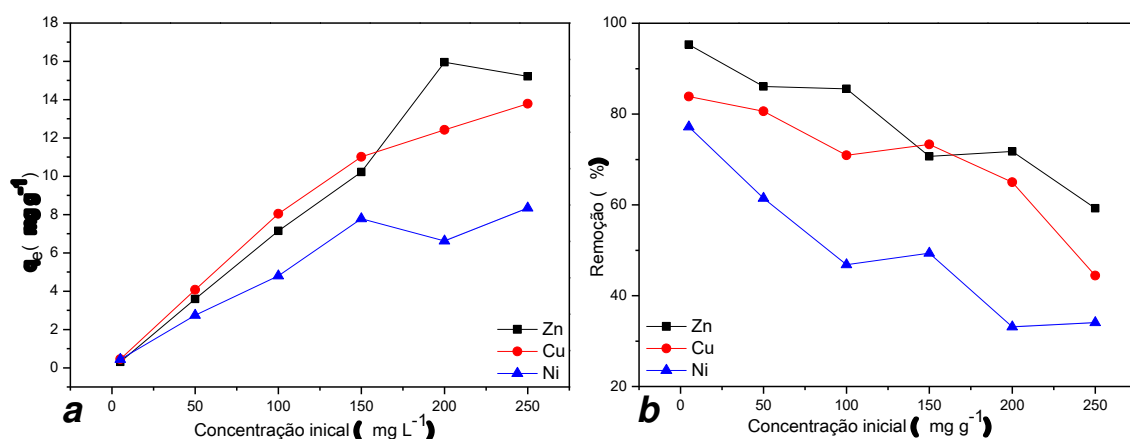
A *Figura 11* apresenta os gráficos da capacidade adsortiva do AGMG em função da concentração (11a) e, da concentração em função da taxa de remoção (11b), ambos para cobre, zinco e níquel. Esse estudo não foi realizado para o cobalto, devido à baixa capacidade adsortiva do AGMG para o metal. Ainda na *Figura 11a*, pode-se observar que o AGMG apresentou uma capacidade adsortiva ( $q_e$ ) crescente em todas as concentrações dos metais, demonstrando sua eficiência e potencial para a remediação de cobre, zinco e níquel em água.

Também na *Figura 11*, é notório que em concentrações mais baixas (5 e 50 mg L<sup>-1</sup>) o AGMG apresentou as taxas de remoção mais elevadas para todos os metais (83,8 e 80,6% para o cobre, 95,2 e 86,05% para o zinco e 77,1 e 61,4% para o níquel), esse comportamento era o esperado, já que em concentrações menores, o número de íons metálicos em solução é menor, e o material terá uma quantidade maior de sítios de adsorção disponíveis [6]. Para a concentração mais elevada, 250 mg L<sup>-1</sup>, houve uma taxa de remoção de 44,4,

59,3 e 34,0% para o cobre, zinco e níquel, respectivamente. Os resultados caracterizam o potencial do AGMG para a remediação dos metais, tanto em um ambiente com concentrações baixas, como também viabiliza uma possível aplicação do adsorvente para tratamento de efluentes industriais [89]. Assim, os dados revelam que a capacidade adsorvativa do AGMG é dependente da concentração do adsorbato para a faixa estudada.

Alguns trabalhos relatam comportamento similar, Yargiç *et al.* [65] em seu trabalho com resíduo de tomate como adsorvente para remoção de cobre, em solução aquosa, observaram que aumento da concentração de cobre reduz a porcentagem de adsorção. Matouq *et al.* [136] afirmaram que o aumento da concentração dos metais na solução diminuiu a taxa de remoção.

**Figura 11** - a) Gráfico da capacidade adsorvativa do AGMG, em função da concentração inicial dos metais; b) Gráfico da taxa de remoção do AGMG em função da concentração inicial dos metais. Condições: 100 mg do adsorvente AGMG, 10,0 mL da solução do metal, a 25°C sob 150 rpm, no tempo de equilíbrio.



Para avaliar os dados das isotermas obtidos usando o AGMG, e compreender os mecanismos de adsorção, foram aplicados dois modelos matemáticos, o Freundlich e o de Langmuir.

A isoterma de Freundlich é uma equação empírica aplicada para descrever sistemas de adsorção em multicamadas que ocorrem em superfícies

heterogêneas. Este modelo diz que a diminuição logarítmica da energia ocorre à medida que a superfície do adsorvente é coberta pelo soluto [11]. A isoterma de Freundlich é representada pela *equação 13* e na forma linearizada pela *equação 14* [144].

$$q_e = k_f(C_e)^{1/n} \quad (13)$$

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (14)$$

Onde  $q_e$  é a quantidade adsorvida no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ );  $C_e$  é a concentração da solução no equilíbrio;  $K_f$  e  $n$  são constantes da isoterma de Freundlich, relacionada com capacidade máxima de adsorção do adsorvente por unidade de concentração no tempo equilíbrio e intensidade de adsorção, respectivamente, e podem ser calculadas a partir da intersecção e inclinação da reta do gráfico linear  $\ln q_e$  versus  $\ln C_e$  [144].

Segundo Rath *et al.* [146] a constante de Freundlich,  $n$ , avalia a interação do adsorvente com o adsorbato no processo de adsorção. Quando  $n$  é 1, a partição das suas fases, sólido e líquido, é independente da concentração, quando  $1/n$  é menor que 1 sugere que o processo de adsorção é favorável, ou seja, implica em maior interação entre o adsorvente e o adsorbato. E quando o valor de  $1/n$  está acima de 1 indica o processo de adsorção cooperativa.

A isoterma de Langmuir atribui dois pontos principais no processo de adsorção, o primeiro que a adsorção ocorre em superfície homogênea e o segundo que a adsorção ocorre em monocamadas com capacidade máxima de adsorção ocorrendo quando as moléculas adsorvidas formam uma camada saturada na superfície do adsorvente. Este modelo de isoterma é representado pela Equação 15 e na forma linearizada pela Equação 16 [6, 115, 144, 146].

$$q_e = \frac{q_{max} k_l C_e}{1 + K_l C_e} \quad (15)$$

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{k_l q_{max}} \cdot \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_{max}} \quad (16)$$

Onde  $q_e$  é a quantidade adsorvida no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ );  $C_e$  é a concentração da solução no equilíbrio;  $q_{max}$  e  $K_l$  são constantes da isoterma de Langmuir, relacionada com capacidade máxima de adsorção e energia de adsorção, respectivamente, e podem ser calculadas a partir da intersecção e inclinação da reta do gráfico linear  $1/q_e$  versus  $1/C_e$ .

Na *Tabela 6*, observa-se que os dados de adsorção do AGMG ajustaram-se ao modelo de Langmuir, apresentando boa correlação linear na faixa de concentração estudada ( $5 - 250 \text{ mg g}^{-1}$ ), coeficiente de correlação  $r^2$  entre 0,9973- 0,9999, no tempo de equilíbrio, assumindo pelo modelo que a remoção desses metais pelo AGMG ocorre em monocamadas, com superfície homogênea e sítios ativos de mesma energia de ligação. Estes resultados estão coerentes com os dados da literatura, os quais demonstram ser o modelo de isoterma de Langmuir o que melhor exibiu o ajuste para descrever o processo de adsorção utilizando o adsorvente casca de eucalipto, para remoção de zinco [115], semente de *Eriobotrya japonica*, para remoção de cobre [114] e fibra de linho para remoção de cobre, chumbo e zinco[146].

Os valores de capacidade máxima calculada ( $q_{max}$ ), *Tabela 6*, de  $18,3 \text{ mg g}^{-1}$  para o cobre,  $10,1 \text{ mg g}^{-1}$  para o zinco e  $7,33 \text{ mg g}^{-1}$  para o níquel, demonstram o potencial de AGMG para remediação desses metais em água. O valor da constante de Freundlich ( $n$ ) não foi avaliado, porque os dados não se ajustaram tão bem ao modelo.

**Tabela 6** – Dados de adsorção dos modelos de Langmuir e Freundlich para o AGMG.

Metal	Langmuir			Freundlich		
	$q_{\max}(\text{mg g}^{-1})$	$K_L(\text{L mg}^{-1})$	$R^2$	n	$K_f(\text{mg g}^{-1})$	$R^2$
<b>Zinco</b>	10,1	0,2061	0,9980	1,6111	1,1183	0,9784
<b>Cobre</b>	18,3	0,0291	0,9999	1,3624	0,5945	0,9678
<b>Níquel</b>	7,33	0,0489	0,9973	1,6382	0,4143	0,9683

#### 4.2.4 Solução Mista

Os estudos de adsorção de metais em água são explorados em soluções contendo apenas um metal, mas em ambiente real contaminado, como, rios e lagos, ou até no efluente real encontram-se diversos íons metálicos. E com isso, são necessários estudos que avaliam a capacidade de atuação do adsorvente nesses ambientes. Assim, para avaliar a capacidade adsorptiva do AGMG em solução multielementar, testes foram realizados utilizando soluções mistas de cobre, zinco e níquel preparadas em água destilada, água do mar e água do rio, com o intuito de simular uma amostra real, e assim avaliar o efeito matriz na capacidade adsorptiva do AGMG.

A *Figura 12* apresenta a porcentagem de remoção dos metais pelo adsorvente AGMG nas diferentes soluções mistas. Observa-se a remoção dos metais, com a seguinte ordem de seletividade,  $\text{Cu} > \text{Zn} > \text{Ni}$  em todas as soluções mistas, e ela foi diferente dos resultados obtidos para as soluções individuais. Este resultado pode ser explicado em relação à afinidade do soluto com a superfície do adsorvente e fase aquosa [147]. Por sua vez, a afinidade está relacionada com o raio iônico dos metais e seu tamanho.

Como relatado anteriormente no estudo cinético, quanto maior o raio iônico dos íons metálicos, maior a sua capacidade de retenção na superfície do

adsorvente, devido a isso, cobre e o zinco tiveram maior retenção pelo AGMG nas soluções mistas (*Figura 12*). O tamanho dos íons também influencia no processo de adsorção em soluções mistas, uma vez que, em íons grandes a densidade de carga é menor, consequentemente a interação com as moléculas de água é fraca, permitindo que estes permaneçam mais disponíveis para interagir com adsorvente. Já para íons menores a entalpia de hidratação é maior, logo a interação com água é preferível, favorecendo a permanência na solução [135, 147]. Estes fatos explicam a ordem de seletividade da remoção dos metais nas soluções mistas estudadas (*Figura 12*).

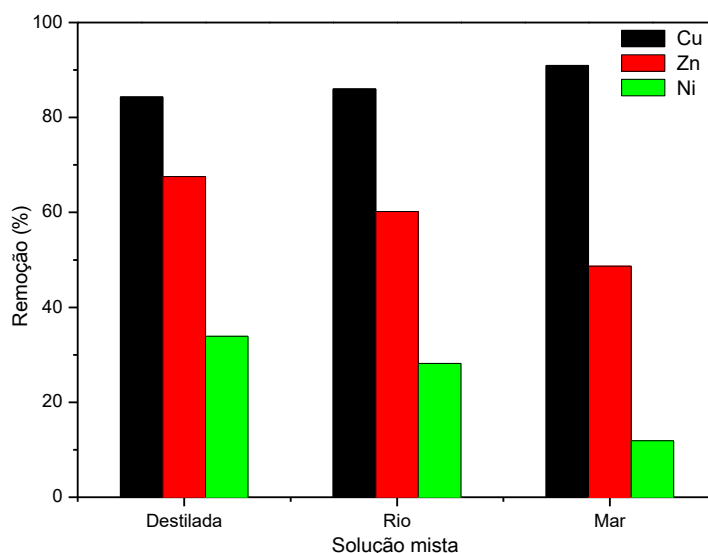
A água do mar e do rio apresentam uma composição complexa, contendo sais dissolvidos, como Ca, Mg, Na e Cl e matéria orgânica [148]. Estes íons podem competir pelos sítios de adsorção do AGMG, diminuindo a eficiência da adsorção dos metais em estudo. Comparando as três soluções mistas (água do rio, água do mar e água destilada), *Figura 12*, nota-se que houve pequena variação na porcentagem de remoção dos metais, onde a solução de água do mar apresentou remoção para Cu, Zn e Ni, de 90,9%, 48,7% e 11,9%, respectivamente, a solução de água destilada a remoção foi 84,3%, 67,6% e 33,9%, para Cu, Zn e Ni, respectivamente, já a solução com água do rio apresentou a maior remoção para Cu e Zn, 86,0% e 60,2%, respectivamente, evidenciando a seletividade do AGMG por esses metais, mesmo na presença de íons competitivos na solução. E assim pode ser considerado um adsorvente em potencial para aplicação em tratamento de ambientes aquáticos contaminados.

Ainda na *Figura 12*, observa-se que a remoção do Ni foi baixa em todas as soluções mistas (<33,9%), isso ocorreu pela baixa seletividade e afinidade do AGMG com este metal. Já para o cobre a remoção foi superior em todas as soluções mistas (>84,3%), demonstrando a maior afinidade do AGMG pelo cobre. Alguns estudos apresentam resultados similares quando avaliaram a porcentagem de remoção de metais em soluções mistas [36, 66, 67].



Park *et al.*[36] em seu estudo com biocarvão derivado de folhas de sésamo para a adsorção de Cd, Cr, Cu, Pb e Zn em solução individual e mista, obtiveram a seguinte ordem de adsorção Pb>Cu>Cr>Zn>Cd em solução mista, demonstrando uma alta afinidade do biocarvão para o chumbo e o cobre. Segundo Park *et al.*[36] a alta remoção de chumbo e cobre está diretamente relacionado ao raio hidratado e as características químicas dos metais, como a eletronegatividade. Sciban *et al.* [66] avaliaram a capacidade adsortiva da serragem para a remoção de metais em água de galvanoplastia constituída por uma mistura de Cu, Zn e Cd, e obtiveram maior remoção de cobre frente aos outros metais. Segundo os autores, a maior adsorção do cobre, em todas as condições estudadas, está relacionada à sua natureza paramagnética e alta eletronegatividade.

**Figura 12** - Porcentagem de remoção de cobre, níquel e zinco em soluções mistas em água destilada, água do mar e água do rio pelo adsorvente AGMG. Condições:  $C_i = 50,0 \text{ mg L}^{-1}$  100 mg do adsorvente AGMG, 10,0 mL da solução mista, a 25°C sob 150 rpm/1h.

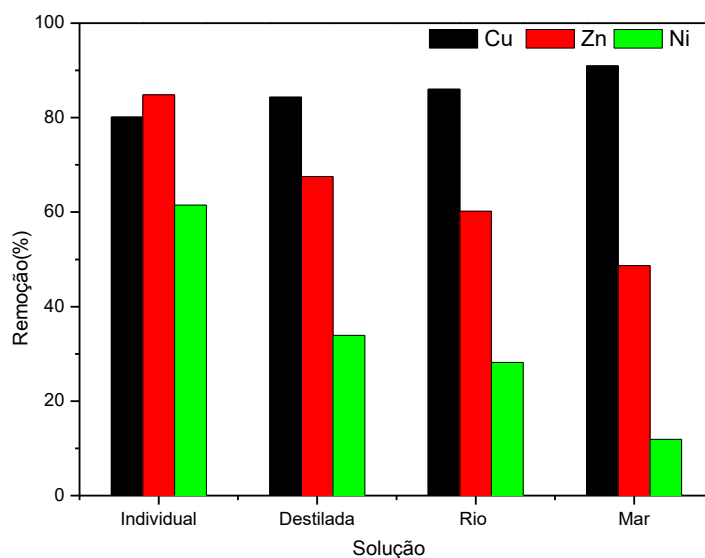


A *Figura 13* apresenta a remoção dos metais pelo AGMG em soluções mistas e individual. Observa-se que a remoção do cobre permanece alta

(>80%), independente da solução, e evidenciam a preferência do AGMG por esse metal, mesmo na presença de íons competitivos e outros metais. Já para o Zn e Ni há uma diminuição da remoção nas soluções mistas em comparação com a solução individual de cada metal, comportamento que ocorre devido à competitividade dos metais com os sítios de adsorção presentes no AGMG [36, 66]. Além disso, em sistemas mistos as repulsões eletrostáticas entre os íons metálicos podem aumentar, limitando sua adsorção [67].

Segundo Abbas *et al.* [149], em sistemas mistos espera-se uma diminuição da remoção dos metais, devido à concorrência de diferentes íons metálicos pelos sítios de adsorção, já em solução individual isso não ocorre. Esse comportamento também foi relatado por Guo *et al.* [150] que utilizaram quitosana magnética para a remoção de Pb(II), Zn(II) e Cd(II) em sistema misto e individual, e observaram que em solução mista houve competição entre os íons metálicos, tornando-se intensa com o aumento da concentração inicial dos metais. Os resultados foram associados às propriedades dos íons, como raio hidratado, eletronegatividade e constante de coordenação.

**Figura 13** - Comparação na remoção de cobre, níquel e zinco em soluções mistas e individuais pelo adsorvente AGMG. Condições:  $C_i = 50,0 \text{ mg L}^{-1}$ , 100 mg do adsorvente AGMG, 10,0 mL da solução mista, a 25°C sob 150 rpm/1h.



Pela teoria de troca iônica, um dos possíveis mecanismos presente no processo de adsorção dos metais pelo AGMG, leva em consideração os raios iônicos dos íons metálicos (Cu 0,73 Å e Zn 0,74 Å). Como o zinco tem maior raio, esperava-se sua maior remoção, quando comparado ao cobre [34,36]. Mas pela *Figura 13*, nota-se que há uma inversão deste comportamento, onde em soluções mistas a sequência de adsorção foi Cu>Zn>Ni, demonstrando maior seletividade do AGMG para o cobre. Isso pode estar associado à troca de Zn por Cu nos sítios de adsorção diminuindo a adsorção do Zn [151].

A seletividade do AGMG por cobre pode estar relacionado às propriedades químicas do metal. Segundo Módenes *et al.* [71], em um sistema misto, a adsorção competitiva dos metais está associada às características dos mesmos. Park *et al.* [151] em seu estudo com biocarvão derivado da casca de arroz, para adsorção de cobre e zinco em solução mista, obtiveram maior remoção de cobre, segundo os autores a preferência da adsorção do cobre está associado ao raio hidratado (Cu 4,19 Å e Zn 4,30 Å) e a constante de hidrólise relativamente baixa (Cu 8,0 e Zn 9,0), estas características possibilitam uma alta atração eletrostática para troca com os sítios ativos na superfície do biocarvão. Portanto, a aplicação do AGMG em soluções mistas demonstrou a eficiência para a remoção simultânea de cobre, zinco e níquel, com destaque para a alta seletividade para o cobre.

#### **4.2.5 Ciclos de adsorção**

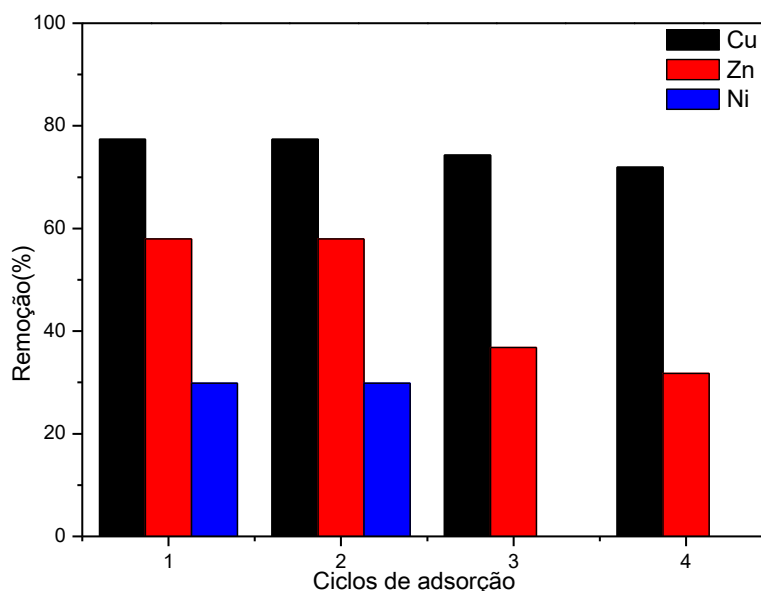
Para avaliar a capacidade de reutilização do AGMG foram realizados quatro ciclos de adsorção seguidos, sem utilização de processo de dessorção, em solução mista de cobre, zinco e níquel em água do rio e os resultados obtidos estão apresentados na *Figura 14*. Nota-se que a eficiência da adsorção variou para cada metal, sendo que para o cobre a adsorção permaneceu elevada em todos os ciclos, com 77,4% de remoção no primeiro ciclo e 71,9%

no quarto ciclo. Para o zinco e níquel, a remoção diminuiu a cada ciclo, sendo que no terceiro ciclo não há mais remoção de níquel. Esse comportamento pode estar associado à preferência dos sítios de adsorção do AGMG pelo cobre, os quais permanecem preenchidos com esses íons, impedindo que adsorção para os outros metais seja eficiente.

O processo de dessorção em um sistema de reutilização do adsorvente é aplicado para liberar os sítios de adsorção, retirando os íons metálicos, permitindo sua reinserção em um novo ciclo de adsorção. Neste estudo, nenhum processo de dessorção foi aplicado, mas a eficiência da adsorção de cobre permaneceu elevada até o último ciclo de reutilização (*Figura 14*). Este resultado pode estar ocorrendo, devido o mecanismo de agitação, que permite a dispersão do adsorvente, deixando as partículas menores, ocasionando um aumento da área superficial, o qual disponibiliza mais sítios ativos na interação com os metais, e consequentemente, os íons são adsorvidos.

Assim, o AGMG pode ser utilizado em sucessivos ciclos de adsorção para a remoção de cobre com alta eficiência, sem uso de dessorção, um grande diferencial dos processos de adsorção encontrados na literatura [20, 83]. Já que os mesmos aumentam os custos da adsorção, o tempo e produzem mais resíduos.

**Figura 14** - Ciclos de reutilização do AGMG em solução mista. Condições:  $C_i = 50,0 \text{ mg L}^{-1}$ , 100 mg do adsorvente AGMG, 10,0 mL da solução mista, a  $25^\circ\text{C}$  sob 150 rpm/1h.



Os resultados dos ciclos de reutilização do AGMG para remoção de cobre, níquel, zinco em água do rio são comparados com alguns dados reportados na literatura, e estão apresentados na *Tabela 7*. O AGMG destaca-se entre os adsorventes, pois além da eficiência em sucessivos ciclos de adsorção em solução mista de metais, o processo é realizado sem uso da dessorção, já que o mesmo aumenta os custos do processo de adsorção. Ademais, é derivado de uma biomassa abundante sem valor econômico, com rota de síntese simples e sem uso de solventes tóxicos. Sendo assim, um adsorvente com alto potencial tecnológico para aplicação em escala real.

**Tabela 7** – Comparação da capacidade de reutilização de diversos adsorventes na remoção de metais em água.

<b>Metal</b>	<b>Conc. Inicial (mg L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Adsorvente</b>	<b>Número de ciclos de adsorção</b>	<b>Tempo de adsorção (min)</b>	<b>Processo de dessorção</b>	<b>Variação da porcentagem de remoção nos ciclos (%)</b>	<b>Ref.</b>
<b>Cu</b>	100	Nanocomposito de pectina e óxido de ferro	5	1440	EDTA 0,1 M 24h	93,7- 58,6	Gong et al. 2012 [152]
<b>Cu</b>	100	Quitosana magnética	4	240	EDTA 0,1 M 3h	90-90	Yuwei & Jianlong [20]
<b>Zn</b>	25	Híbrido polimérico PMDA/TMSPEDA	4	1440	HCl 0,1 M 24h	68,6-60,0	Alsohaimi <i>et al.</i> [83]
<b>Pb</b>	25	Híbrido polimérico PMDA/TMSPEDA	4	1440	HCl 0,1 M 24h	84,5-60,0	Alsohaimi <i>et al.</i> [83]
<b>Pb</b>	20	Híbrido magnético nanotubo de carbono/ CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	5	720	NaOH 0,2 M 12h	91-82	Zhou <i>et al.</i> [104]
<b>Cr</b>	70	Híbrido ferrita de cobalto/ MON	5	60	HCl 0,5 M 30 min	96-82	Cruz et al. [19]
<b>Cu</b>	50	AGMG	4	60	Nenhum processo	77-71	Este trabalho

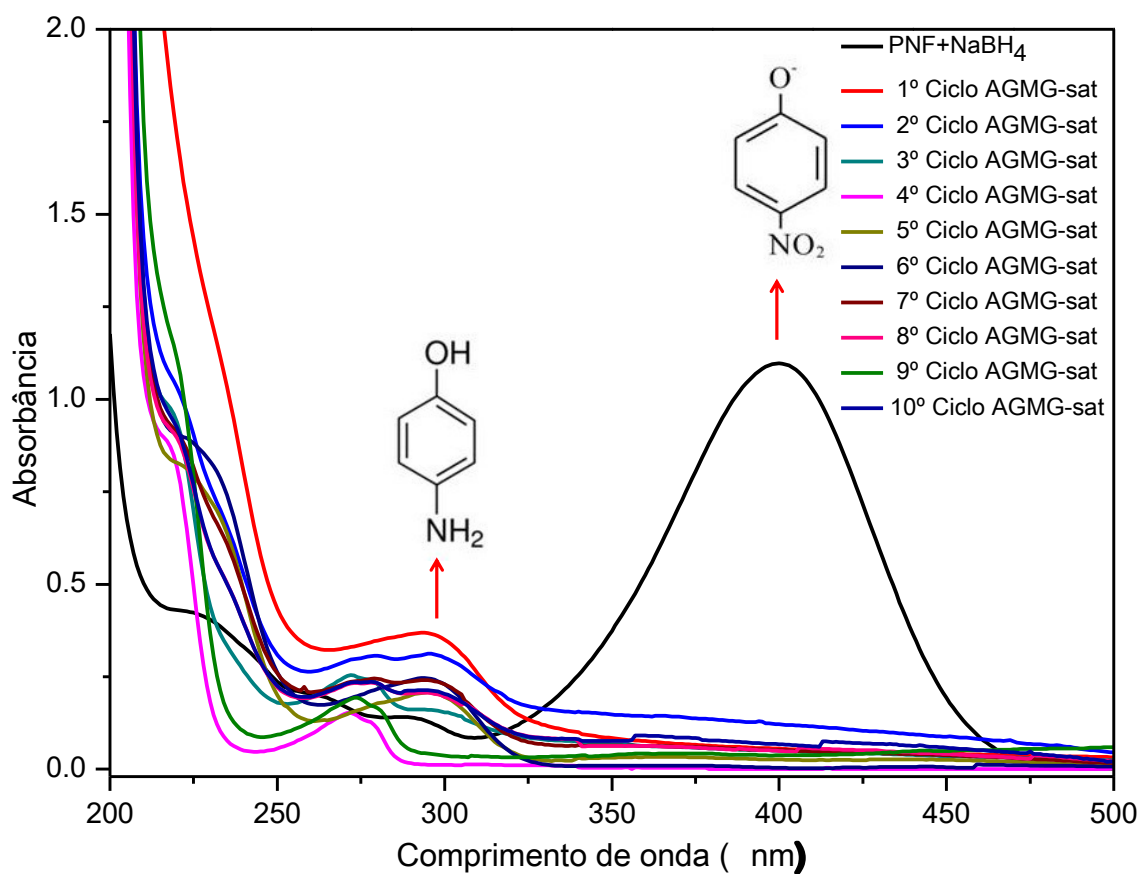
#### **4.2.6 Aplicação Catalítica**

O resíduo do AGMG saturado com metais (AGMG-sat) foi avaliado como catalisador na redução do 4-nitrofenol (4-NF) com  $\text{NaBH}_4$ . Os resíduos produzidos no processo de adsorção são um grande problema da técnica, normalmente grandes volumes são gerados. É de grande relevância o desenvolvimento de processos de adsorção que se encaixem nos princípios de simbiose industrial, contribuindo para a proteção ambiental e agregando valor aos resíduos finais, reinserindo-os como matéria prima em novos processos.

A redução catalítica do 4-nitrofenol com  $\text{NaBH}_4$  foi escolhida em virtude do 4-nitrofenol ser um poluente orgânico tóxico, possuir alta estabilidade e solubilidade em água, o que dificulta sua remoção utilizando técnicas convencionais. Com isso, sua redução é uma solução viável e amigável ao meio ambiente. Ademais, o produto gerado, 4-aminofenol, é insumo para diversos segmentos industriais, por exemplo, na indústria farmacêutica na preparação de paracetamol e outros antipirético [19, 95].

A *Figura 15* apresenta o espectro visível da redução catalítica do 4-nitrofenol, antes e após a adição dos resíduos AGMG-sat dos ciclos de reutilização. Observa-se que antes da adição do AGMG-sat um pico em 400nm é visto, referente aos íons nitrofenolatos formados com a adição do  $\text{NaBH}_4$ . Com a adição do AGMG-sat houve uma descoloração da solução, evidenciando o desaparecimento da banda em 400nm e a formação da banda em 300nm que é característico da formação do 4-aminofenol, produto final da redução do 4-nitrofenol [95].

**Figura 15** - Espectro UV-Vísivel da redução catalítica do 4-nitrofenol com  $\text{NaBH}_4$  catalisada com AGMG-sat.



Para avaliar a eficiência catalítica do AGMG-sat, o mesmo foi reutilizado em dez ciclos de redução do 4-nitrofenol (*Figura 15 13*) e avaliado sua taxa de conversão em cada ciclo, como mostrado na *Tabela 8*. A taxa de conversão nos ciclos variou de 88,9-100% e o tempo se manteve reduzido (21-26 s) em todos os ciclos de reutilização do AGMG-sat, evidenciando o potencial do material como catalisador da redução do 4-nitrofenol.



**Tabela 8** – Tempo e taxa de conversão para a redução do 4-NF utilizando AGMG-sat.

AGMG-sat		
Ciclo	Tempo (s)	Taxa de conversão (%)
1	21	94,9
2	26	88,9
3	24	95,4
4	26	100
5	22	97,6
6	24	99,6
7	24	95,3
8	22	95,5
9	22	96,5
10	24	93,9

Comparando os resultados do AGMG-sat, como catalisador da redução do 4-nitrofenol, com os resultados da literatura apresentados na *Tabela 9*, o AGMG-sat destaca-se pela sua eficiência em um curto intervalo de tempo e capacidade de reutilização no mínimo em dez ciclos. Além disso, trata-se de um material que seria descartado, após sua aplicação e sua atividade catalítica surge como possibilidade amigável de reutilização do resíduo, resolvendo dois problemas, o do descarte do resíduo de adsorção e a presença do 4-nitrofenol em água.

**Tabela 9** – Comparação de diferentes catalisadores aplicados para a redução do 4-nitrofenol com  $\text{NaBH}_4$ .

Catalisador	Tipo	Massa (mg)	[4-NF] mol L <sup>-1</sup>	[NaBH <sub>4</sub> ] mol L <sup>-1</sup>	Tempo (s)	Ref.
<b>FeAMG-sat</b>	Reutilizado	10	$3,6 \times 10^{-2}$	3,2	55	Cruz <i>et al.</i> [19]
<b>Compósito NCAG-1</b>	Reutilizado	49	0,1	1	3600	Giri <i>et al.</i> [94]
<b>Fibra de algodão/AG</b>	Sintético	20	0,001	0,3	120	Li <i>et al.</i> [95]
<b>Nanocompósito de Cu/Grafeno</b>	Sintético	1	$1,0 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-3}$	360	Jin <i>et al.</i> [96]
<b>AGMG-sat</b>	Reutilizado	10	$3,6 \times 10^{-2}$	3,2	21	Este trabalho

## 5. CONCLUSÃO

A proposta de síntese empregando uma rota sol-gel modificada revelou-se eficaz na formação do material híbrido com propriedades magnéticas, utilizando a biomassa aguapé para compor a fase orgânica. O emprego da técnica de infravermelho permitiu a confirmação da formação do híbrido.

A biomassa aguapé, nas formas *in natura*, biocarvão e híbrido magnético foram eficientes na remoção de cobre, zinco, níquel e cobalto em água. Os ensaios da influência do pH (2-8), na remoção dos metais estudados, mostraram maiores porcentagens de remoção na faixa de pH 4-5, para todos os adsorventes, demonstrando que a capacidade adsortiva dos adsorventes depende da desprotonação dos grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente e da especiação do metal na solução.

Os estudos cinéticos mostraram uma cinética rápida com tempo de equilíbrio entre 40 a 90 minutos. Sendo que nos primeiros 5 minutos os adsorventes já mostraram eficiência na remoção dos metais.

Os dados cinéticos ajustaram-se ao modelo pseudo-segunda ordem para todos os adsorventes, com coeficiente de correlação superior a 0,99, sugerindo que o mecanismo limitante da velocidade de remoção dos metais pelos adsorventes é a quimissorção, caracterizada pela formação de ligações químicas entre a superfície do adsorvente e do adsorvato. As isotermas de adsorção do cobre, níquel e zinco com o AGMG adequaram-se ao modelo da isoterma de Langmuir, que sugere que o processo de adsorção ocorre em superfície homogênea e em monocamada.

O adsorvente híbrido, AGMG, com propriedades magnéticas apresentou requisitos superiores em comparação aos demais materiais, por solucionar um dos principais desafios da adsorção, quando utiliza-se um adsorvente tradicional em uma situação real, que consiste na separação do adsorvente do meio aquoso.

A capacidade adsortiva do AGMG em solução multielementar obteve a seguinte ordem de seletividade,  $Cu > Zn > Ni$  em todas as soluções mistas.

Apesar da presença de íons competitivos o AGMG apresentou uma seletividade para os metais estudados. Além disso, o híbrido pode ser reutilizado em sucessivos ciclos de adsorção para a remoção de cobre, com alta eficiência e sem uso de dessorção, diminuindo o tempo e os custos do processo de adsorção. Os resíduos da reutilização, AGMG-sat, apresentaram excelentes atividades catalíticas na redução do 4-nitrofenol, quando reutilizados em dez ciclos consecutivos, com taxa de conversão de 88,9-100% e tempo de conversão de 21-26 s.

Diante disso, a formação do híbrido, AGMG, com propriedades magnéticas, demonstrou uma alternativa promissora para solucionar o manejo da aguapé, aplicando como matéria-prima para o desenvolvimento de novos materiais adsorventes. Suas propriedades magnéticas permitem solucionar um dos principais desafios da adsorção quando se utiliza um adsorvente tradicional em uma situação real, a qual consiste na separação do adsorvente do meio aquoso. Além disso, possibilita a reinserção dos resíduos finais da adsorção, saturados com metais, em um novo processo de interesse industrial, de grande relevância ecológica para o desenvolvimento sustentável.

## 6. REFERÊNCIAS

- [1] Priya, E. S. P; Selvan, P. S. Water hyacinth (*Eichhornia crassipes*) – An efficient and economic adsorbent for textile effluent treatment – A review. *Arabian Journal of Chemistry*. **2017**, 10, 3548-3558.
- [2] Ministério Do Meio Ambiente. Estratégia Nacional sobre espécies exóticas invasoras. Resolução CONABIO. **2009**, n. 05
- [3] Ministério do Meio Ambiente. Espécies Exóticas Invasoras de Águas Continentais no Brasil. Brasília-DF. 2016 [file:///C:/Users/josyg/Downloads/aguas\\_continenciais\\_final%20\(1\).pdf](file:///C:/Users/josyg/Downloads/aguas_continenciais_final%20(1).pdf) .Acessado em 24 de junho de 2017).
- [4] Mayo, A. W.; Hanai, E. E. Modeling phytoremediation of nitrogen-polluted water using water hyacinth (*Eichhornia crassipes*). *Physics and Chemistry of the Earth*. **2016**. XXX 1-11.
- [5] Mende, M.; Schwarz, D.; Steinbach, C.; Boldt, R.; Schwarz, S. Simultaneous adsorption of heavy metal ions and anions from aqueous solutions on chitosan—Investigated by spectrophotometry and SEM-EDX analysis. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. **2016**, 510, 275–282.
- [6] Abdelfattah, I.; Ismail, A. A.; Sayed, F. A.; Almedolab, A.; Aboelghait, K. M. Biosorption of heavy metals ions in real industrial wastewater using peanut husk as efficient and cost effective adsorbent. *Environmental Nanotechnology Monitoring & Management*. **2016**, 6, 176–183.
- [7] Kyzas, G. Z.; Deliyanni, E. A.; Matis, K. A. Activated carbons produced by pyrolysis of waste potato peels: Cobalt ions removal by adsorption. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. **2016**, 490, 74–83.
- [8] Bogusz, A.; Oleszczuk, P.; Dobrowolski, R. Application of laboratory prepared and commercially available biochars to adsorption of cadmium, copper and zinc ions from water. *Bioresource Technology*. **2015**, 196, 540–549.

- [9] Aguiar, M. R. M. P.; Novaes, A. C. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. *Química Nova*. **2002**, 25, 1145-1154.
- [10] Kumar, R.; Sharma, R. K.; P. Singh, A. P. Cellulose based grafted biosorbents - Journey from lignocellulose biomass to toxic metal ions sorption applications - A review. *Journal of Molecular Liquids*. **2017**, 232, 62–93.
- [11] Lam, Y. F.; Lee, L. Y.; Chua, S. J.; Lim, S. S.; Gan, S. Insights into the equilibrium, kinetic and thermodynamics of nickel removal by environmental friendly *Lansium domesticum* peel biosorbent. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. **2016**, 127, 61–70.
- [12] Wang, X.; Zhou, W.; Liang, W. G.; Song, D.; Zhang, X. Characteristics of maize biochar with different pyrolysis temperatures and its effects on organic carbon, nitrogen and enzymatic activities after addition to fluvo-aquic soil. *Science of the Total Environment*. **2015**, 538, 137–144.
- [13] Li, H.; Dong, X.; Silva, E. B.; Oliveira, L. M.; Chen, Y.; Ma, L. Q. Mechanisms of metal sorption by biochars: Biochar characteristics and modifications. *Chemosphere*. **2017**, 178, 466-478.
- [14] Wang, B.; Lehmann, J.; Hanley, K.; Hestrin, R.; Enders, A. Adsorption and desorption of ammonium by maple wood biochar as a function of oxidation and pH. *Chemosphere*. **2015**, 138, 120–126.
- [15] Masto, R. E.; Kumar, S.; Rout, T. K.; Sarkar, P.; George, J.; Ram, L. C. Biochar from water hyacinth (*Eichornia crassipes*) and its impact on soil biological activity. *Catena*. **2013**, 111, 64–71.
- [16] Saraswat, S.; Rai, J. P. N. Heavy metal adsorption from aqueous solution using *Eichhornia crassipes* dead biomass. *International Journal of Mineral Processing*. **2010**, 94, 203–206.

- [17] Reddy, D. H. K.; Yun, Y. S. Spinel ferrite magnetic adsorbents: alternative future materials for water purification. *Coordination Chemistry Reviews*. **2016**, 315, 90–111.
- [18] Ma, H.; Li, J.; Liu, W.; Miao, M.; Cheng, B.; Zhu, S. Novel synthesis of a versatile magnetic adsorbent derived from corncob for dye removal. *Bioresource Technology*. **2015**, 90, 13–20.
- [19] Cruz, D. R. S.; Santos, B. T. J.; Cunha, G. C.; Romão, L. P. C. Green synthesis of a magnetic hybrid adsorbent (CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/NOM): Removal of chromium from industrial effluent and evaluation of the catalytic potential of recovered chromium ions. *Journal of Hazardous Materials*. **2017**, 334, 76–85.
- [20] Yuwei, C.; Jianlong, W. Preparation and characterization of magnetic chitosan nanoparticles and its application for Cu(II) removal. *Chemical Engineering Journal*. **2011**, 168, 286-292
- [21] Zhang, L.; Sun, Y.; Jia, W.; Ma, S.; Song, B.; Li, Y.; Jiu, H.; Liu, J. Multiple Shell hollow CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spheres: Synthesis, formation mechanism and properties. *Ceramics International*. **2014**, 40, 8997-9002.
- [22] Mehrabi, F.; Dil, E. A. Investigate the ultrasound energy assisted adsorption mechanism of nickel(II) ions onto modified magnetic cobalt ferrite nanoparticles: Multivariate optimization. *Ultrasonics Sonochemistry*. **2017**, 37, 37–46.
- [23] Kara, A.; Demirbel, E.; Tekin, N.; Osmana, B.; Besirli, N. Magnetic vinylphenyl boronic acid microparticles for Cr (VI) adsorption: kinetic, isotherm and thermodynamic studies. *Journal of Hazardous Materials*. **2015**, 286, 612–623.
- [24] José, N. M.; Prado, A. S. A. L. Materiais híbridos orgânico-inorgânicos: preparação e algumas aplicações. *Química Nova*, **2005**, 28, 2.
- [25] Shriver & Atkins. Química inorgânica. 4 ed. Guanabara Koogan, 2008.

- [26] Uddin, M. K. A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade. *Chemical Engineering Journal*. **2017**, 308, 438–462.
- [27] Bonanno, G.; Borg, J. A.; Martino, V. D. Levels of heavy metals in wetland and marine vascular plants and their biomonitoring potential: A comparative assessment. *Science of the Total Environment*. **2017**, 576, 796–806.
- [28] Visa, M. Synthesis and characterization of new zeolite materials obtained from fly ash for heavy metals removal in advanced wastewater treatment. *Powder Technology*. **2016**, 294, 338–347.
- [29] CONAMA. Resolução N<sup>o</sup> 430, de 13 de maio de 2011. <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646> (Acessado em 13 de junho de 2017).
- [30] Ministério da Saúde. Portaria N<sup>o</sup> 2914 de 12 de dezembro de 2011. <http://portalarquivos.saude.gov.br/images/pdf/2015/maio/25/Portaria-MS-no-2.914-12-12-2011.pdf> . (Acessado em 13 de junho de 2017).
- [31] Fu, F.; Wang, Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *Journal of Environmental Management*. **2011**, 92, 407-418.
- [32] Carolin, C. F.; Kumar, P. S.; Saravanan, A.; Joshiba, G. J.; Naushad, M. Efficient Techniques for the Removal of Toxic Heavy Metals from Aquatic Environment: A Review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. **2017**. DOI: [doi.org/10.1016/j.jece.2017.05.029](https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.05.029)
- [33] Ribeiro, M. A. C. Contaminação do solo por metais Pesados. Dissertação, Universidade Lusófona de Humanidades e Tecnologias. Portugal, de 2013.
- [34] J.D. LEE. Química Inorgânica não tão consica. 5 ed. Edgard Blucher. 1999.



- [35] Jordão, C. P.; AlveS, N. M.; Pereira, J. L.; Bellato, C. R.; Alvarez, V. H. Adsorção de íons  $\text{Cu}^{2+}$  em latossolo vermelho-amarelo húmico. *Química Nova*. **2000**, 1, 23.
- [36] Park, J.; Ok, Y. S.; Kim, S.; Cho, J.; Heo, J.; Delaune, R. D.; Seo, D. Competitive adsorption of heavy metals onto sesame straw biochar in aqueous solutions. *Chemosphere*. **2016**, 142, 77–83.
- [37] Awual, M. R. New type mesoporous conjugate material for selective optical copper(II) ions monitoring & removal from polluted Waters. *Chemical Engineering Journal*. **2017**, 307, 85–94.
- [38] Kosasih, A. N.; Febrianto, J.; Sunarso, J.; Ju, Y. H.; Indraswati, N.; Ismadji, S. Sequestering of Cu(II) from aqueous solution using cassava peel (*Manihot esculenta*). *Journal of Hazardous Materials*. **2010**, 180, 366–374.
- [39] Agência de proteção ambiental dos Estados Unidos (EPA). <https://www.epa.gov/environmental-topics/water-topics> (Acessado em 18 de junho de 2017).
- [40] Tiecher, T. L.; Ceretta, C. A.; Ferreira, P. A. A.; Lourenzi, C. R.; Tiecher, T.; Girotto, E.; Nicoloso, F. T.; Soriani, H. H.; Conti, L. D.; Mimmo, T.; Cesco, S.; Brunetto, G. The potential of *Zea mays* L. in remediating copper and zinc contaminated soils for grapevine production. *Geoderma*. **2016**, 262, 52–61.
- [41] Hackbarth, F. V. Remoção de metais de efluentes petroquímicos utilizando biomassa de macroalga marinha *Pelvetia canaliculata* como adsorvente. Dissertação, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, de **2014**.
- [42] Volesky, B. Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century. *Hydrometallurgy*. **2001**, 59, 203-216.

- [43] Mcrae, N. K.; Gaw, S.; Glover, C. N. Mechanisms of zinc toxicity in the galaxiid fish, *Galaxias maculatus*. *Comparative Biochemistry and Physiology*. **2016**, 179, 184–190.
- [44] Raval, N. P.; Shah, P. U.; Shah, N. K. Adsorptive removal of nickel(II) ions from aqueous environment: A review. *Journal of Environmental Management*. **2016**, 179, 1-20.
- [45] Kamran, M. A.; Eqani, S. A. M. A. S.; Bibi, S.; XU, R. K.; Amna; MONIS, M. F. H.; Katsoyiannis, A.; Bokhari, H.; Chaudhary, H. J. Bioaccumulation of nickel by *E. sativa* and role of plant growth promoting rhizobacteria (PGPRs) under nickel stress. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. **2016**, 126, 256–263.
- [46] Organização Mundial da Saúde (OMS) [file:///C:/Users/josyg/Downloads/subs\\_quimicas.pdf](file:///C:/Users/josyg/Downloads/subs_quimicas.pdf) (Acessado em 13 de junho de 2017)
- [47] Agência de Substâncias Tóxicas e Registro de Doenças (ATSDR). [Toxic Substances Portal](https://www.atsdr.cdc.gov/ToxProfiles/tp33-c3.pdf). <https://www.atsdr.cdc.gov/ToxProfiles/tp33-c3.pdf>. (Acessado em 18 de junho de 2017).
- [48] Dotto, G. L.; Cunha, J. M.; Calgaro, C. O.; Tanabe, E. H.; Bertuol, D. A. Surface modification of chitin using ultrasound-assisted and supercritical CO<sub>2</sub> technologies for cobalt adsorption. *Journal of Hazardous Materials*. **2015**, 295, 29–36.
- [49] Yun, J.Y.; Park, D.; Jung, S. S.; Wang, J. P. Fabrication of nanosized cobalt powder from Cobalt(II) hydroxide of spent lithium ion battery. *Applied Surface Science*. **2017**, 415, 80–84.
- [50] Fang, F.; Kong, L.; Huang, J.; Wu, S.; Zhang, K.; Wang, X.; Sun, B.; Jin, Z.; Wang, J.; Huang, J.; Liu, J. Removal of cobalt ions from aqueous solution by an amination graphene oxide nanocomposite. *Journal of Hazardous Materials*. **2014**, 270, 1–10.

- [51] Agência Internacional de Pesquisa sobre o câncer (IARC) [http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/latest\\_classif.php](http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/latest_classif.php) (Acessado em 18 de junho de 2017).
- [52] Leyssens, L.; Vinck, B.; Straeten, C. V. D.; Wuyts, F.; Maes, L. Cobalt toxicity in humans. A review of the potential sources and systemic health effects. *Toxicology*. **2017**. DOI. [doi.org/10.1016/j.tox.2017.05.015](https://doi.org/10.1016/j.tox.2017.05.015)
- [53] Bilal, M.; Shah, J. A.; Ashfaq, T.; Gardazi, S. M. H.; Tahir, A. A.; Pervez, A.; Haroon, H.; Mahmood, Q. Waste biomass adsorbents for copper removal from industrial wastewater—a review. *Journal of Hazardous Materials*. **2013**, 263, 322–333.
- [54] Gisi, S. D.; Lofrano, G.; Grassi, M.; Notarnicola, M. Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: A review. *Sustainable Materials and Technologies*. **2016**, 9, 10–40.
- [55] Yagub, M. T.; Sen, T. K.; Afroze, S.; Ang, H. M. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*. **2014**, 209, 172–184.
- [56] Nascimento, R. F.; Neto, V. O. S.; Melo, D. Q. Uso de bioadsorventes lignocelulósicos na remoção de poluentes de efluentes aquosos. *Fortaleza: Imprensa Universitária*, **2014**.
- [57] Largitte, L.; Pasquier, R. A review of the kinetics adsorption models and their application to the adsorption of lead by an activated carbon. *Chemical Engineering Research and Design*. **2016**, 109, 495-504.
- [58] Coelho, G. F.; Junior, A. C. G.; Sousa, R. F. B.; Schwantes, D.; MIOLA, A. J.; Domingues, C. V. R. D. Uso de técnicas de adsorção utilizando resíduos agroindustriais na remoção de contaminantes em águas. *Journal of Agronomic Sciences Umuarama*. **2014**, 3, 291-317.

- [59] Feng, W.; Xiao, K.; Zhou, W.; Zhu, D.; Zhou, Y.; Yuan, Y.; Xiao, N.; Wan, X.; Hua, Y.; Zhao, J. Analysis of utilization technologies for *Eichhornia crassipes* biomass harvested after restoration of wastewater-Review. *Bioresource Technology*. **2017**, 223, 287–295.
- [60] Ata, A.; Nalcaci, O. O.; Ovez, B. Macro algae *Gracilaria verrucosa* as a biosorbent: A study of sorption mechanisms. *Algal Research*. **2012**, 1, 194–204.
- [61] Chojnacka, K. Biosorption and bioaccumulation – the prospects for practical applications. *Environment International*. **2010**, 36, 299–307
- [62] Kelly-Vargas, K.; Cerro-Lopez, M.; Reyna-Tellez, S.; Bandala, E. R.; Sanchez-Salas, J. L. Biosorption of heavy metals in polluted water, using different waste fruit cortex. *Physics and Chemistry of the Earth*. **2012**, 37–39, 26–29
- [63] Kausar, A.; Bhatti, H. N.; Mackinnon, G. Re-use of agricultural wastes for the removal and recovery of Zr(IV) from aqueous solutions. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. **2016**, 59, 330–340.
- [64] Ghodbane, I.; Hamdaoui, O. Removal of mercury(II) from aqueous media using eucalyptus bark: Kinetic and equilibrium studies. *Journal of Hazardous Materials*. **2008**, 160, 301–309.
- [65] Yargıç, A. S.; Sahin, R. Z. Y.; Onal, N. O. E. Assessment of toxic copper(II) biosorption from aqueous solution by chemically-treated tomato waste. *Journal of Cleaner Production*. **2015**, 88, 152–159.
- [66] Sciban, M.; Radetic, B.; Kevresan, Z.; Klasnja, M. Adsorption of heavy metals from electroplating wastewater by wood sawdust. *Bioresource Technology*. **2007**, 98, 402–409.
- [67] Mahamadi, C.; Nharingo, T. Competitive adsorption of  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  and  $Zn^{2+}$  ions onto *Eichhornia crassipes* in binary and ternary systems. *Bioresource Technology*. **2010**, 101, 859–864.

- [68] Zheng, J. Z. J.; Feng, H. M.; Lam, M. H. W.; Lam, P. K. S.; Ding, Y. W.; Yu, H. Q. Removal of Cu(II) in aqueous media by biosorption using water hyacinth roots as a biosorbent material. *Journal of Hazardous Materials*. **2009**, 171, 780–785.
- [69] Biologia da conservação. <http://biologia-da-conservacao.blogspot.com.br/2012/06/aguape-bioindicadora-de-poluicao.html>. (Acessado em 20 de junho de 2017).
- [70] Departamento de Agricultura dos EUA. <https://plants.usda.gov/core/profile?symbol=EICR> (Acessado em 18 de junho de 2017)
- [71] Módenes, A. N.; Espinoza-Quinones, F. R.; Trigueros, D. E. G.; Lavarda, F. L.; Colombo, A.; Mora, N. D. Kinetic and equilibrium adsorption of Cu(II) and Cd(II) ions on *Eichhornia crassipes* in single and binary systems. *Chemical Engineering Journal*. **2011**, 168, 44–51.
- [72] Yi, Z. J.; Yao, J.; Chen, H. L.; Wang, F.; Yuan, Z. M.; Liu, X. Uranium biosorption from aqueous solution onto *Eichhornia crassipes*. *Journal of Environmental Radioactivity*. **2016**, 154, 43-51.
- [73] El-Zawahry, M. M.; Abdelghaffar, F.; Abdelghaffar, R. A.; Hassabo, A. G. Equilibrium and kinetic models on the adsorption of Reactive Black 5 from aqueous solution using *Eichhornia crassipes*/chitosan composite. *Carbohydrate Polymers*. **2016**, 136, 507–515.
- [74] Qambrani, N. A.; Rahman, M. D. M.; Wonc, S.; Shim, S.; Ra, C. Biochar properties and eco-friendly applications for climate change mitigation, waste management, and wastewater treatment: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. **2017**, 79, 255–273.
- [75] Zhang, F.; Wang, X.; Yin, D. Y.; Peng, B.; Tan, C.; Liu, Y.; Tan, X.; Wu, S. Efficiency and mechanisms of Cd removal from aqueous solution by biochar

derived from water hyacinth (*Eichornia crassipes*). *Journal of Environmental Management*. **2015**, 153, 68-73.

[76] Wang, Y.; Liu, R. Comparison of characteristics of twenty-one types of biochar and their ability to remove multi-heavy metals and methylene blue in solution. *Fuel Processing Technology*. **2017**, 160, 55–63.

[77] Safarik, I.; Safarikova, M.; Buricova, V. *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*. **1995**, 60, 144.

[78] Yamaguchi, N. U.; Bergamasco, R. B.; Hamoudi, S. Magnetic  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ –graphene hybrid composite for efficient removal of glyphosate from water. *Chemical Engineering Journal*. **2016**, 295, 391–402.

[79] Hiratsuka, R. S.; Santilli, C. V.; Pulcinelli, S. H. O Processo Sol-Gel: Uma Visão Físico-Química. *Química Nova*. **1995**, 171.

[80] Aguiar, F. P.; Costa, I. F.; Espínola, J. G. P.; Faustino, W. M.; Moura, J. L.; Brito, H. F.; Paolini, T. B.; Felinto, M. C. F. C.; Teotonio, E. E. S. Luminescent hybrid materials functionalized with lanthanid ethylenodiaminetetraacetate complexes containing  $\beta$ -diketonate as antennaligands. *Journal of Luminescence*. **2016**, 538-546.

[81] Obara, P. A.; Sarmento, V. H. V.; Ribeiro, S. J. L.; Nalin, M.; Molina, C. PWA- inorganic hybrids. Photochromism and effect of the organic chain length. *Optical Materials (Amsterdam. Print)*. **2015**, 64-69.

[82] Jesus, F. A. Estruturas e propriedades luminescentes de nanocompósitos  $\text{Eu}^{+3}:\text{SiO}_2\text{-PMMA}$  preparados pelo processo sol-gel. Dissertação de mestrado em Química. Departamento de Química, Universidade Federal de Sergipe. São Cristóvão-SE, 2015.

[83] Alsohaimi, I. H.; Wabaidur, S. M.; Kumar, M.; Khan, M. A.; Alothman, Z. A.; Abdalla, M. A. Synthesis, characterization of PMDA/TMSPEDA hybrid nano-

composite and its applications as an adsorbent for the removal of bivalent heavy metals ions. *Chemical Engineering Journal*. **2015**, 9-21.

[84] Denadai, A. M. L.; Sousa, F. B.; Passos, J. J.; Guatimosim, F. C.; Barbosa, K. D.; Burgos, A. E.; Oliveira, F. C.; Silva, J. C.; Neves, B. R. A.; Mohallem, N. D. S.; Sinisterra, R. D. Self-assembled organic–inorganic magnetic hybrid adsorbent ferrite based on cyclodextrin nanoparticles. Beilstein. *The Journal of Organic Chemistry*. **2012**, 1867-1876.

[85] Wang, X.; Niu, D.; Wu, Q.; Bao, S.; Su, T.; Liu, X.; Zhang, S.; Wang, Q. Iron oxide/manganese oxide co-loaded hybrid nanogels as pH-responsive magnetic resonance contrast agents. *Biomaterials*. **2015**, 349-357.

[86] Cullity B. D. and Graham C. D. Introduction to Magnetic Materials. *Second Edition*. **2008**.

[87] Nlebedim, I. C.; Snyder, J. E.; Moses, A. J.; Jiles, D. C. Dependence of the magnetic and magnetoelastic properties of cobalt ferrite on processing parameters. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. **2010**, 3938–3942.

[88] Avazpour, L.; Khajeh, M. A. Z.; Toroghinejad, M. R.; Shokrollahi, H. Synthesis of single-phase cobalt ferrite nanoparticles via a novel EDTA/EG precursor-based route and their magnetic properties. *Journal of Alloys and Compounds*. **2015**, 637, 497–503.

[89] Culita, D. C.; Simonescu, C. M.; Dragne, M.; Stanica, N.; Munteanu, C.; Preda, S.; Oprea, O. Effect of surfactant concentration on textural, morphological and magnetic properties of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles and evaluation of their adsorptive capacity for  $\text{Pb(II)}$  ions. *Ceramics International*. **2015**, 41, 13553-13560.

[90] Swatsitang, E.; Phokha, S.; Hunpratub, S.; Usher, B.; Bootchanont, A.; Maensiri, S.; Chindaprasirt, P. Characterization and magnetic properties of

cobalt ferrite nanoparticles. *Journal of Alloys and Compounds*. **2016**, 664, 792-797.

[91] Trakal, L.; Veselská, V.; Šafarík, I.; Vítková, M.; Cíhalová, S.; Komárek, M. Lead and cadmium sorption mechanisms on magnetically modified biochars. *Bioresource Technology*. **2016**, 203, 318–324.

[92] Saleh, S.; Kamarudin, K. B.; Ghani, W. A. W. A. K.; Kheang, L. S. Removal of Organic Contaminant from Aqueous Solution Using Magnetic Biochar. *Procedia Engineering*. **2016**, 148, 228 – 235.

[93] Thines, K. R.; Abdullah, E. C.; Mubarak, N. M.; Ruthiraan, M. Synthesis of magnetic biochar from agricultural waste biomass to enhancing route for waste water and polymer application: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. **2017**, 67, 257–276.

[94] Giri, S.; Das, R.; Westhuyzen, C.; Arjun Maity, A. An efficient selective reduction of nitroarenes catalyzed by reusable silver-adsorbed waste nanocomposite. *Applied Catalysis B: Environmental*. **2017**, 209, 669–678.

[95] Li, Z.; Jia, Z.; Ni, T.; Li, S. Green and facile synthesis of fibrous Ag/cotton composites and their catalytic properties for 4-nitrophenol reduction. *Applied Surface Science*. **2018**, 426, 160-168.

[96] Jin, L.; He, G.; Xue, J.; Xu, T.; Chen, H. Cu/graphene with high catalytic activity prepared by glucose blowing for reduction of p-nitrophenol. *Journal of Cleaner Production*. **2017**, 161, 655-662.

[97] Barbosa, C. S.; Santana, S. A. A.; Bezerra, C. W. B.; Silva, H. A. S. Remoção de compostos fenólicos de soluções aquosas utilizando carvão ativado preparado a partir do aguapé (*Eichhornia crassipes*): estudo cinético e de equilíbrio termodinâmico. *Química Nova*. **2014**, 37, 447- 453.



- [98] Sundari, M. T.; Ramesh, A. Isolation and characterization of cellulose nanofibers from the aquatic weed water hyacinth—*Eichhornia crassipes*. *Carbohydrate Polymers*. **2012**, 87, 1701–1705.
- [99] Xu, F.; Yu, J.; Tesso, T.; Dowell, F.; Wang, D. Qualitative and quantitative analysis of lignocellulosic biomass using infrared techniques: A mini-review. *Applied Energy*. **2013**, 104, 801–809.
- [100] Sheshmani, S.; Falahat, B.; Nikmaram, F. R. Preparation of magnetic graphene oxide-ferrite nanocomposites for oxidative decomposition of Remazol Black B. *International Journal of Biological Macromolecules*. **2017**, 97, 671–678.
- [101] Tan, L.; Liu, Q.; Jing, X.; Liu, J.; Song, D.; Hu, S.; Liu, L.; Wang, J. Removal of uranium(VI) ions from aqueous solution by magnetic cobalt ferrite/multiwalled carbon nanotubes composites. *Chemical Engineering Journal*. **2015**, 273, 307–315.
- [102] Reddy, H. K.; Lee, S. M. Magnetic biochar composite: Facile synthesis, characterization, and application for heavy metal removal. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*. **2014**, 454, 96–103.
- [103] Fagerlund, G. Determination of specific surface by the BET method. *Matieriaux et constructions*. **1973**, 6, 239 – 245.
- [104] Naderi, M. Surface Area: Brunauer– Emmett–Teller (BET). *Progress in filtration and separation*. **2015**, 585-608.
- [105] Zhou, L.; Ji, L.; Ma, P. C.; Shao, Y.; Zhang, H.; Gao, W.; Li, Y. Development of carbon nanotubes/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> magnetic hybrid material for removal of tetrabromobisphenol A and Pb(II). *Journal of Hazardous Materials*. **2014**, 265, 104–114.
- [106] Li, W.; Yang, K.; Peng, J.; Zhang, L.; Guo, S.; Xia, H. Effects of carbonization temperatures on characteristics of porosity in coconut shell chars

and activated carbons derived from carbonized coconut shell chars. *Industrial Crops and Products*. **2008**, 28, 190 – 198.

[107] Zhou, L.; Yu, Q.; Cui, Y.; Xie, F.; Li, W.; Li, Y.; Chen, M. Adsorption properties of activated carbon from reed with a high adsorption capacity. *Ecological Engineering*. **2017**, 102, 443–450.

[108] Wang, X.; Liang, X.; Wang, Y.; Wang, X.; Liu, M.; Yin, D.; Xia, S.; Zhao, J.; Zhang, Y. Adsorption of Copper (II) onto activated carbons from sewage sludge by microwave-induced phosphoric acid and zinc chloride activation. *Desalination*. **2011**, 278, 231–237.

[109] Ge, Y.; Li, Z.; Kong, Y.; Song, Q.; Wang, K. Heavy metal ions retention by bi-functionalized lignin: Synthesis, applications, and adsorption mechanisms. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. **2014**, 20, 4429–4436.

[110] Ferreira, F. V. Remoção de zinco(II) de efluentes derivados de processos de galvanoplastia utilizando rejeitos de fibras vegetais modificadas quimicamente. Dissertação de mestrado em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Ouro Preto, MG, **2008**.

[111] Badruddoza, A. Z. M.; Shawon, Z. B. Z.; Daniel, T. W. J.; Hidajat, K.; Uddin, M. S. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/cyclodextrin polymer nanocomposites for selective heavy metals removal from industrial wastewater. *Carbohydrate Polymers*. **2013**, 91, 322–332.

[112] Kurniawan, A.; Kosasiha, A. N.; Febrianto, J.; JU, Y.; Sunarso, J.; Indraswati, N.; Ismadji, S. Evaluation of cassava peel waste as lowcost biosorbent for Ni-sorption: Equilibrium, kinetics, thermodynamics and mechanism. *Chemical Engineering Journal*. **2011**, 172, 158–166.

[113] Komy, Z. R.; Abdelraheem, W. H.; Ismail, A. M. Biosorption of Cu<sup>2+</sup> by *Eichhornia crassipes*: Physicochemical characterization, biosorption modeling and mechanism. *Journal of King Saud University – Science*. **2013**, 25, 47–56.

- [114] Mushtaq, M.; Bhatti, H. N.; Iqbal, M.; Noreen, S. *Eriobotrya japonica* seed biocomposite efficiency for copper adsorption: Isotherms, kinetics, thermodynamic and desorption studies. *Journal of Environmental Management*. **2016**, 176, 21-33.
- [115] Afroze, S.; Sem, T. K.; Ang, H. M. Adsorption removal of zinc (II) from aqueous phase by raw and base modified *Eucalyptus sheathiana* bark: Kinetics, mechanism and equilibrium study. *Process Safety and Environmental Protection*. **2016**, 102, 336–352.
- [116] Guo, X.; Zhang, S.; Shan, X. Q. Adsorption of metal ions on lignin. *Journal of Hazardous Materials*. **2008**, 151, 134–142.
- [117] Hu, J.; Chen, G.; Lo, I. M. C. Removal and recovery of Cr(VI) from wastewater by maghemite nanoparticles. *Water Research*. **2005**, 39, 4528–4536.
- [118] Tan, K. H. Humic matter in soil and the environment: principles and controversies. *CRC Press*, **2014**.
- [119] Hu, Z.; Ma, X.; Li, L. Optimal conditions for the catalytic and non-catalytic pyrolysis of water hyacinth. *Energy Conversion and Management*. **2015**, 94, 337–344.
- [120] Sabela, M. I.; Kunene, K.; Kanchi, S.; Xhakaza, N. M.; Bathinapatla, A.; Mdluli, P.; Sharma, D.; Bisetty, K. Removal of copper (II) from wastewater using green vegetable waste derived activated carbon: An approach to equilibrium and kinetic study. *Arabian Journal of Chemistry*. **2016**. <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2016.06.001>.
- [121] Mustafa, G.; Komatsu, S. Toxicity of heavy metals and metal-containing nanoparticles on plants. *Biochimica et Biophysica Acta*. **2016**, 1864, 932–944.
- [122] Malamis, S.; Katsou, E. A review on zinc and nickel adsorption on natural and modified zeolite, bentonite and vermiculite: Examination of process

parameters, kinetics and isotherms. *Journal of Hazardous Materials*. **2013**, 252–253, 428–461.

[123] Chen, X.; Chen, G.; Chen, L.; Chen, Y. ; Lehmann, J.; McBride, M. B.; Hay, A. G. Adsorption of copper and zinc by biochars produced from pyrolysis of hardwood and corn straw in aqueous solution. *Bioresource Technology*. **2011**, 102, 8877–8884.

[124] Jiang, S.; Huang, L.; Nguyen, T. A. H.; Ok, Y. S.; Rudolph, V.; Yang, H.; Zhang, D. Copper and zinc adsorption by softwood and hardwood biochars under elevated sulphate-induced salinity and acidic pH conditions. *Chemosphere*. **2016**, 142, 64–71.

[125] Han, Y.; Cao, X.; Ouyang, X.; Sohi, S. P.; Chen, J. Adsorption kinetics of magnetic biochar derived from peanut hull on removal of Cr (VI) from aqueous solution: Effects of production conditions and particle size. *Chemosphere*. **2016**, 145, 336–341.

[126] Ji, J.; Cooper, W. C. Nickel speciation in aqueous chloride solutions. *Electrochimica Acta*. **1996**, v. 41, n. 9, 1549–1560.

[127] Thevannan, A.; Mungroo, R.; Niu, C. H. Biosorption of nickel with barley straw. *Bioresource Technology*. **2010**, 101, 1776–1780.

[128] Alomá, I.; Martín-Lara, M. A.; Rodríguez, I. L.; G. Blázquez, G.; Calero, M. Removal of nickel (II) ions from aqueous solutions by biosorption on sugarcane bagasse. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. **2012**, 43, 275–281.

[129] Liu, H.; Liang, S.; Gao, J.; Ngo, H. H.; Guo, W.; Guo, Z.; Li, Y. Development of biochars from pyrolysis of lotus stalks for Ni(II) sorption: Using zinc borate as flame retardant. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. **2014**, 107, 336–341.

- [130] Garcia, E. M.; Santos, J. S.; Pereira E. C.; Freitas, M. B. J. G. Electrodeposition of cobalt from spent Li-ion battery cathodes by the electrochemistry quartz crystal microbalance technique. *Journal of Power Sources*. **2008**, 185, 549–553.
- [131] Vilvanathan, S.; S. Shanthakumar, S. Biosorption of Co(II) ions from aqueous solution using Chrysanthemum indicum: Kinetics, equilibrium and thermodynamics. *Process Safety and Environmental Protection*. **2015**, 96, 98–110.
- [132] Gupta, S. S.; Bhattacharyya, K. G. Kinetics of adsorption of metal ions on inorganic materials: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*. **2011**, 162, 39–58.
- [133] Al-Rub, F. A. A.; El-Naas, M. H.; Ashour, I.; AL-Marzouqi, M. Biosorption of copper on Chlorella vulgaris from single, binary and ternary metal aqueous solutions. *Process Biochemistry*. **2006**, 41, 457–464.
- [134] Hossain, M. A.; Ngo, H. H.; Guo, W. S.; Nghiem, L. D.; Hai, F. I.; Vigneswaran, S.; Nguyen, T. V. Competitive adsorption of metals on cabbage waste from multi-metal solutions. *Bioresource Technology*. **2014**, 160, 79–88.
- [135] Chiban, M.; Soudani, A.; Sinan, F.; Persin, M. Single, binary and multi-component adsorption of some anions and heavy metals on environmentally friendly Carpobrotus edulis plant. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. **2011**, 82, 267–276.
- [136] Matouq, M.; Jildeh, N.; Qtaishat, M.; Hindiye, M.; Al Syouf, M. Q. The adsorption kinetics and modeling for heavy metals removal from wastewater by Moringa pods. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. **2015**, 3, 775–784.
- [137] Lemire, J. A.; Harrison J. J.; Turner, R. J. Antimicrobial activity of metals: mechanisms molecular targets and applications. *Nature Reviews Microbiology*. **2013**, 11, 371–384.

- [138] Pearson, R. G. Hard and Soft Acids and Bases. *Journal of the American Chemical Society*. **1963**, 85, 3533–3539.
- [139] Zhao, J.; Liu, J.; Li, N.; Wang, W.; Nan, J.; Zhao, Z.; CUI, F. Highly efficient removal of bivalent heavy metals from aqueous systems by magnetic porous  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MnO}_2$ : Adsorption behavior and process study. *Chemical Engineering Journal*. **2016**, 304, 737–746.
- [140] Mohan, D.; Kumar, H.; Sarswat, A.; Alexandre-Franco, M.; JR, C. U. P. Cadmium and lead remediation using magnetic oak wood and oak bark fast pyrolysis bio-chars. *Chemical Engineering Journal*. **2014**, 236, 513–528.
- [141] Dey, A.; Singh, R.; Purkait, M. K. Cobalt ferrite nanoparticles aggregated schwertmannite: A novel adsorbent for the efficient removal of arsenic. *Journal of Water Process Engineering*. **2014**, 3, 1-9.
- [142] Tan, X.; LIU, Y.; Zeng, G.; Wang, X.; Hu, X.; Gu, Y.; Yang, Z. Application of biochar for the removal of pollutants from aqueous solutions. *Chemosphere*. **2015**, 125, 70–85.
- [143] Zawahry, M. M. E.; Abdelghaffar, F.; Abdelghaffar, A. R.; Hassabo, A. G. Equilibrium and kinetic models on the adsorption of Reactive Black 5 from aqueous solution using *Eichhornia crassipes*/chitosan composite. *Carbohydrate Polymers*. **2016**, 136, 507–515.
- [144] Sadeek, S. A.; Negm, N. A.; Hefni, H. H. H.; Wahab, M. M. A. Metal adsorption by agricultural biosorbents: Adsorption isotherm, kinetic and biosorbents chemical structures. *International Journal of Biological Macromolecules*. **2015**, 81, 400–409.
- [145] Rath, S. A.; Singh, S.; Rao, D. S.; Nayak, B. B.; Mishra, B. K. Adsorption of heavy metals on a complex Al-Si-O bearing mineral system: Insights from theory and experiments. *Separation and Purification Technology*. **2017**, 186, 28–38.

- [146] Abbar, B.; Alem, A.; Marcotte, S.; Pantet, A.; Ahfir, N.; Bizet, L.; Duriatti, D. Experimental investigation on removal of heavy metals ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ , and  $\text{Zn}^{2+}$ ) from aqueous solution by flax fibres. *Process Safety and Environment Protection*. **2017**. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2017.05.012>
- [147] Taha, A. A.; Shreadah, M. A.; Ahmed, A. M.; Heiba, H. F. Multi-component adsorption of Pb(II), Cd(II), and Ni(II) onto Egyptian Na-activated bentonite; equilibrium, kinetics, thermodynamics, and application for seawater desalination. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. **2016**, 4, 1166–1180.
- [148] Salinidade do Ambiente Marinho. <http://mdmat.mat.ufrgs.br/acqua/Textos/concentracao.htm> (Acessado em 16 de janeiro de 2018).
- [149] Abbas, A.; Hussain, M. A.; Sher, M.; Irfan, M. I.; Tahir, M. N.; Tremel, W.; Hussain, S. Z.; Hussain, I. Design, characterization and evaluation of hydroxyethylcellulose based novel regenerable supsorbent for heavy metal ions uptake and competitive adsorption. *International Journal of Biological Macromolecules*. **2017**, 102, 170–180.
- [150] Guo, S.; Jiao, P.; Dan, Z.; Duan, N.; Zhang, J.; Chen, G.; Gao, W. Synthesis of magnetic bioadsorbent for adsorption of Zn(II), Cd(II) and Pb(II) ions from aqueous solution. *Chemical Engineering Research and Design*. **2017**, 126, 217-23.
- [151] Park, J. H.; Wang, J. J.; Kim, S. H.; Choc, J. S.; Kang, S. W.; Delaune, R. D.; Han, K. J.; Seo, D. C. Recycling of rice straw through pyrolysis and its adsorption behaviors for Cu and Zn ions in aqueous solution. *Colloids and Surfaces A*. **2017**, 533, 330–337
- [152] Gong, J.; Wang, X.; Zeng, G.; Chen, L.; Deng, J.; Zhang, X.; Niu, Q. Copper (II) removal by pectin–iron oxide magnetic nanocomposite adsorbent. *Chemical Engineering Journal*. **2012**, 185–186, 100–107.